



Fabrication de motifs métalliques et semi-conducteurs co

Hichem Abed

► To cite this version:

Hichem Abed. Fabrication de motifs métalliques et semi-conducteurs co. Physique [physics]. Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II, 2006. Français. NNT : . tel-00157846

HAL Id: tel-00157846

<https://theses.hal.science/tel-00157846>

Submitted on 27 Jun 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

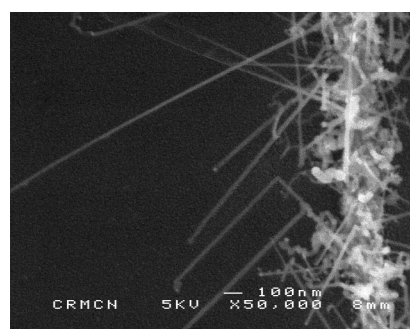
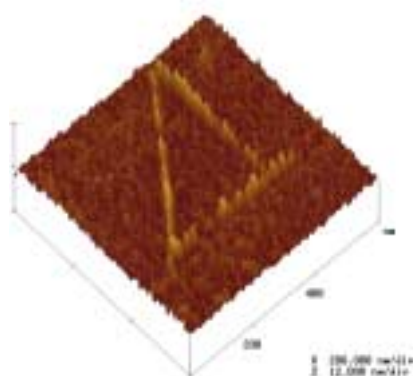
THESE

Présentée par : Hichem ABED

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE II
FACULTE DES SCIENCES DE MARSEILLE**

Spécialisé : Science des matériaux



Fabrication de motifs métalliques et semi-conducteurs connectés

Président de jury :

Suzanne Giorgio (CRMCN, Marseille)

Directeur de Thèse :

Didier TONNEAU (CRMCN, Marseille)

Codirecteur de Thèse :

Haik JAMGOTCHIAN (CRMCN, Marseille)

Rapporteurs du Manuscrit :

Denis CAMEL (CEA, Grenoble) et
Thierry BARON (CEA, Grenoble)

Thèse réalisée au sein du Centre de Recherche de la Matière Condensée et de Nanosciences

Année universitaire 2006, thèse soutenue le 20 décembre

Résumé

Parmi les objets nanométriques les plus importants figurent les nanofils, qui peuvent être utilisés soit comme cœur d'un dispositif, soit comme élément d'adressage d'un autre nano-objet. Cette thèse explore deux voies de fabrication de nanofils.

La première concerne un procédé d'écriture directe de motifs d'or de dimension nanométrique, par transfert d'atomes depuis une pointe STM vers la surface. Des lignes d'or de largeur 15 nm, d'épaisseur 3 nm et de longueur 300 nm ont pu être tracées sur une surface de silicium.

La seconde voie concerne un procédé de fabrication de nanofils de silicium (SiNWs) par décomposition thermique du silane (SiH_4) sur une surface recouverte d'agrégats d'or, par la technique VLS (Vapor Liquid Solid). Deux moyens de chauffage ont été utilisés pour forcer la croissance horizontale des fils à partir d'une électrode prédéposée sur une surface isolante. Dans un premier temps, la surface a été chauffée sous l'impact d'un faisceau laser continu focalisé, pour induire localement un fort gradient thermique latéral sur une zone de diamètre 3 μm . Dans un second temps, la croissance des nanofils de Si a été forcée à partir de lignes de tungstène sub-microniques chauffées par effet Joule, par passage d'un courant de forte densité.

Les mécanismes de croissance sont discutés.

Mots clés : laser, silane, nanostructure métalliques, nanolithographie, STM, Dépôt chimique en phase vapeur (CVD), croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS), nanofils de silicium.

Abstract

Among nanometric size objects, nanowires (NWs) are probably the most interesting since they can be either integrated as key element of a device or used as simple electrodes to address another nano-element. This study presents two different fabrication processes of metallic or silicon NWs.

The first technique concerns the direct writing of gold NWs on a silicon surface by atom transfer from a gold coated platinum STM tip, when voltage pulses of few volts amplitude are applied to the surface. 15 nm wide and 3 nm high gold NWs were obtained using this process.

The second part of this work deals with the Si NWs growth by the VLS (Vapor-Liquid-Solid) technique on a surface coated by small gold clusters catalysing the dissociation of gaseous silane (SiH_4) molecules. Two different techniques of surface heating have been tested to force the horizontal growth of the Si NWs from a contact electrode. First, the surface has been locally heated by a tightly focused cw Ar^+ laser beam, inducing a strong horizontal thermal gradient over a spot diameter of roughly 3 μm . Finally SiNWs growth has been studied from sub-micrometric tungsten resistors, coated by a thin 2-nm thick gold layer and heated by Joule effect at high current densities.

The growth mechanisms are discussed.

Keywords : laser, silane, metallic nano-structures, nanolithography, STM, Chemical Vapour Deposition (CVD), Vapor-Liquid-Solid (VLS) growth, silicon nanowires.

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont été réalisés au sein du CRMCMN, c'est pourquoi la liste des personnes à remercier est importante. Les deux études présentées concernant le dépôt assistée par STM et la croissance des nanofils de silicium ont été réalisées au sein du laboratoire de Centre de la Matière Condensée et de Nanosciences de Marseille ayant une grande culture de la microscopie à champ proche.

Je remercie tout d'abord les trois responsables de ces structures d'accueil, le Professeur V. Safarov, Directeur du CRMCMN pour avoir accepté de m'accueillir au sein du CRMCMN et pour avoir fait absolument de son mieux pour me permettre un travail efficace et agréable.

Le professeur D. Tonneau a assuré l'encadrement de cette thèse se déroulant dans l'équipe NANO du CRMCMN dirigée par le professeur V. Safarov. Ils m'ont tous les deux fait part de leurs expériences scientifiques acquises et m'ont conseillé et guidé afin de mener au mieux mes recherches. Je tiens à remercier plus particulièrement Didier Tonneau pour son aide quotidienne, cette tutelle m'a été d'une grande aide chaque jour. Une pensée pour me vient également à ce jour pour son aide en instrumentation sur l'outil expérimental que nous avons en commun. Je tiens à remercier mon tuteur d'enseignement Hubert Klein pour son aide durant mes premières périodes d'enseignement à l'Université de Luminy et Michel Bienfait pour ces compétences de responsable de directeur d'école doctorale.

Je ne veux et ne peux oublier toutes les personnes du CRMCMN qui ont été d'une gentillesse et d'une aide à toute épreuve.

Je remercie les deux rapporteurs de thèse Thierry Baron (*CEA, Grenoble*) et Denis Camel (*CEA, Grenoble*) pour le temps consacré à la lecture de mon manuscrit et aux critiques émises à son sujet. La présidente de jury Suzanne Girgio (*CRMCMN, Marseille*), Didier Tonneau (*CRMCMN, Marseille*) et Hervé Dallaporta (*CRMCMN, Marseille*) pour leur présence au sein de mon jury de thèse et l'attention portée à mes travaux.

Pour finir ces remerciements, je tiens à remercier les personnes ayant sans doute affiché la plus grande patience durant cette période de thèse, mes parents et mon épouse, qui grâce à leurs soutiens quotidien et leurs bonnes humeurs m'ont permis de réaliser ce travail avec satisfaction.

INTRODUCTION GENERALE

Depuis le début de l'ère de la microélectronique, la densité d'intégration des transistors à effet de type MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) suit la loi de Moore^{1,2} et double tous les 18 mois (fig.1).

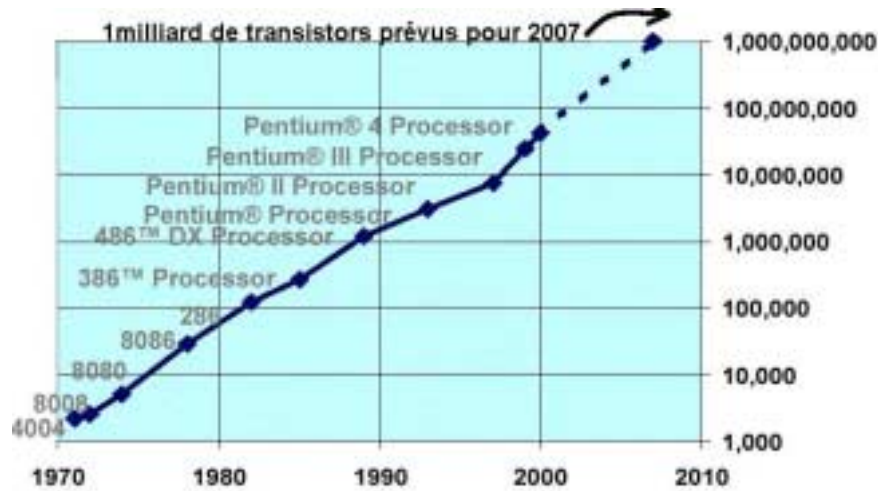


Figure 1 : Evolution depuis 1970 et prévision du nombre de transistors des microprocesseurs.

Cette évolution est remarquable et on peut raisonnablement prévoir que cette loi sera encore vérifiée pendant une dizaine d'années (fig.2). On envisage en effet d'atteindre des longueurs de canal de 50 nm en 2012 du point de vue industriel. D'ailleurs, des premiers transistors de longueur inférieure au dixième de micron ont déjà été fabriqués : un prototype de 50 nm à structure verticale utilisant les technologies classiques a été présenté par les laboratoires de Bell's Labs début 2000, et un transistor MOS de 15 nm de longueur de canal fonctionnel a été réalisé et présenté par Intel à la fin de 2000. Si ces structures sont des démonstrateurs de potentialités impressionnants, le chemin est cependant encore long pour en réaliser des milliards simultanément sur une plaquette avec un rendement de fabrication suffisant.

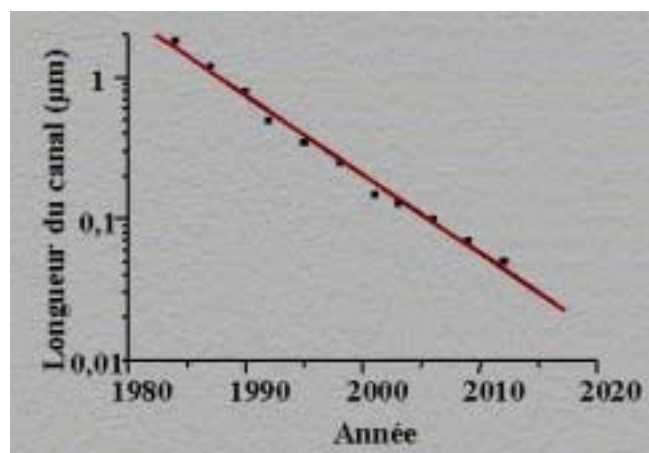


Figure 2 : Evolution de la longueur du canal dans les transistors MOS. Depuis 1980 la diminution est exponentielle. Les prévisions actuelles donnent une dimension de 50 nm en 2012.

L'industrie de la microélectronique investit des sommes colossales en recherche et développement pour tenter de repousser les limites d'utilisation du MOSFET, en améliorant les procédés de fabrication et les techniques de lithographie existants. Cependant, même s'il est aujourd'hui difficile de définir la limite de taille ultime de fonctionnement du MOSFET, tant elle a été réduite ces dix dernières années passant de 70 nm en 1995³ à 15 nm (Intel⁴), nous savons que cette limite existe. Il faudra alors repenser complètement la technologie des circuits, depuis le composant de base lui-même et utiliser par exemple les composants à un électron, jusqu'aux procédés de fabrication et notamment de lithographie qui devra franchir la barre sub-10nm pour pouvoir intégrer des nano-éléments dans des circuits. Notons qu'il n'existe à ce jour aucune technique de lithographie de type 'parallèle' parfaitement identifiée pour y parvenir.

Parmi les nano-objets les plus importants figurent les nanofils⁵, qui peuvent être utilisés comme élément de connectique pour prendre un contact électrique sur un nano-élément ou comme cœur de dispositif. Ces objets présentent plusieurs propriétés physiques intéressantes^{6,7,8} parmi lesquelles se trouvent les propriétés électriques qui sont probablement les plus importantes du point de vue des applications^{9,10} (dispositifs électroniques, sondes, etc.).

L'objectif de ce travail a été d'étudier des procédés de fabrication de nanofils métalliques en or et semi-conducteurs de silicium. Les mécanismes de formation ont été étudiés afin de mieux maîtriser la reproductibilité des expériences.

Le premier procédé de fabrication est basé sur le transfert d'atomes d'or entre une pointe STM et l'échantillon imagé, par l'application d'impulsions de tension sur la surface. Ce procédé nommé FID (Field Induced Deposition) a déjà permis l'élaboration de motifs de taille nanométrique sur des surfaces reconstruites, obtenues à haute température sous environnement UHV. Nous montrons que l'élaboration de ces nanostructures métalliques est réalisable par FID en intégrant les contraintes de fabrication de composants électroniques et qu'il est possible de réaliser de façon contrôlée des dépôts d'or de taille nanométrique sur un substrat de silicium (100) de type commercial. Le mécanisme de dépôt est proposé à partir des études de morphologie de dépôt et des pointes STM.

Le deuxième procédé de fabrication concerne la fabrication de nanofils de silicium, basée sur le mécanisme de croissance VLS (Vapor-Liquid-Solid)¹¹⁻¹⁵. Dans ce mécanisme, la surface de l'échantillon estensemencée d'agrégats métalliques¹⁶⁻¹⁸ (l'or dans notre cas) pour catalyser la décomposition du gaz source, en l'occurrence du silane (SiH_4) dans nos expériences. En chauffant la surface de l'échantillon à une température supérieure à celle de la formation de l'eutectique ($\sim 363^\circ \text{C}$)^{5,19}, il se forme un alliage liquide Au-Si. L'alimentation continue de cette goutte d'alliage en atomes de silicium par la phase gazeuse conduit à une sursaturation et à la précipitation des atomes de silicium. Finalement, un nanofil de Si est ainsi formé avec un diamètre identique au diamètre du catalyseur d'or²⁰.

Dans un souci d'application de ces procédés à la fabrication de nanodispositifs, un certain nombre de contraintes ont été respectées, comme travailler sur des substrats ayant les propriétés suivantes :

- Surfaces couramment utilisées en microélectronique.
- Utilisation de procédés d'élaboration et de nettoyage compatibles avec les pratiques de la microélectronique.
- Être stable à l'air, afin de permettre la caractérisation électrique, étape réalisée ex-situ.

Le présent manuscrit s'organise suivant 4 chapitres de la manière suivante :

- Le premier est consacré à la fabrication par transfert d'atomes depuis une pointe STM vers la surface en regard lorsqu'on applique un train d'impulsions de tension sur la surface.

- Le deuxième est consacré la connexion de ces nanofils d'or à un motif de test pour effectuer des mesures électriques.
- Le troisième est consacré à la fabrication de nanofils de silicium par la technique VLS, sur surface de siliciumensemencée d'agrégats d'or, chauffée localement par laser focalisé.
- Le quatrième est consacré à la fabrication de nanofils semi-conducteurs sur une résistance en tungstène chauffé par effet Joule.

Références bibliographique

- ¹ G.E. Moore, Electronics Magazine, **38**, 114 (1965)
- ² R. Lenzner, "Gordon Moore: the reluctant Entrepreneur". Intel Corporation, Forbes Magazine, 162 (1995)
- ³ Y. Taur, D. A. Buchanan, W. Chen, D. J. Franck, K. E. Ismael, S-H. Lo, G. A. Sai-Halasz, R. G. Viswanthan, H.-J. C. Wan, S. J. Wind, et H.-S. Wong, Proc. IEEE, **85**, 486 (1997)
- ⁴ <http://www.intel.com>
- ⁵ R. S. Wagner, J. Appl. Phys. **38**, 1554 (1966)
- ⁶ Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W. U. Wang, D. C. Smith, et C. M. Lieber, Nano Lett. **3**, 149 (2003)
- ⁷ Y. Cui, Q. Wei, H. Park, et C. M. Lieber, Science **293**, 1289 (2001)
- ⁸ M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, et C. M. Lieber Nature (London) **415**, 617 (2002)
- ⁹ C. M. Lieber, Sci. Am. **285**, 59 (2001)
- ¹⁰ Y. Cui, et C. M. Lieber, Science **291**, 851 (2001)
- ¹¹ R. S. Wagner and W. C. Ellis, Appl. Phys. Lett. **4**, 89 (1964)
- ¹² R. S. Wagner and W. C. Ellis, Trans. Metall. Soc. AIME **233**, 1053 (1965)
- ¹³ R. S. Wagner and C. J. Doherty, J. Electrochem. Soc. **115**, 93 (1968)
- ¹⁴ E. I. Givargizov and A. A. Chernov, Sov. Phys. Crystallogr. **18**, 89 (1973)
- ¹⁵ E. I. Givargizov, J. Cryst. Growth **31**, 20 (1975)
- ¹⁶ A.-M. Morales and C. Lieber, Science **279**, 208 (1998)
- ¹⁷ E. W. Wong, P. E. Sheedan, and C. Lieber, Science **277**, 1971 (1967)
- ¹⁸ R. Rao et al., MRS Symposia Proceedings No. 737 (Materials Research Society, Pittsburgh, 2002)
- ¹⁹ R. S. Wagner, W. C. Ellis, K. A. Jackson, et S. M. Arnold, J. Appl. Phys. **35**, 2993 (1964)
- ²⁰ Y. Wada, T. Kure, T. Yoshimura, Y. Sudou, T. Kobayashi, Y. Gotou, et S. Kondo, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 2864 (1992)

CHAPITRE I- LA LITHOGRAPHIE AVEC UN MICROSCOPE A EFFET TUNNEL	6
 I.1 – INTRODUCTION	 6
 I.2 – LA MICROSCOPIE A EFFET TUNNEL (STM)	 7
<i>I.2.1 – Introduction</i>	7
<i>I.2.2 – L’effet tunnel</i>	7
<i>I.2.3 - Principe de fonctionnement du microscope</i>	9
 I.3 DISPOSITIF EXPERIMENTAL	 10
<i>I.3.1 - Module expérimental</i>	10
<i>I.3.2 – Procédure expérimentale</i>	12
<i>I.3.3 - Nature des pointes STM utilisées expérimentalement</i>	14
<i>I.3.4 – Savoir-faire au CRMCN à mon arrivée</i>	17
 I.4 – DEPOTS D’OR SUR SI	 21
<i>I.4.1 - Introduction</i>	21
<i>I.4.2 - Procédure expérimentale</i>	21
<i>I.4.3 - Résultats et discussions</i>	22
<i>I.4.4 – Morphologie et composition des pointes et des dépôts</i>	23
<i>I.4.5 – Seuil de dépôt d’or</i>	27
<i>I.4.6–Dépôts avec une pointe de tungstène recouverte d’or</i>	28
<i>I.4.7–Discussion et mécanismes</i>	30
 I.5 – CONCLUSION	 33

CHAPITRE I- LA LITHOGRAPHIE AVEC UN MICROSCOPE A EFFET TUNNEL

I.1 – Introduction

La génération de nanoplots et de nanofils est d'un grand intérêt pour la fabrication de dispositifs à un électron et la connexion de nano-objets individuels. Dans le passé, beaucoup d'expériences ont été réalisées en utilisant des microscopes à effet tunnel¹⁻⁴ (STM), ou des microscopes à force atomique⁵⁻¹³ (AFM) pour graver ou déposer des matériaux ou pour fabriquer des dispositifs à l'échelle nanométrique. La faisabilité de lithographie en STM par transfert d'atomes depuis une pointe STM vers l'échantillon a été démontrée depuis plus de 15 ans¹.

Quelques auteurs ont d'abord suggéré que le transfert d'atomes était provoqué par l'évaporation de la pointe induite par le fort champ électrique dans l'intervalle pointe-échantillon et deux mécanismes différents ont été suggérés pour expliquer le transfert d'atomes depuis la pointe vers l'échantillon :

Le premier est l'évaporation sous un fort champ électrique entre la pointe et l'échantillon^{1,14,15}. Ce procédé est bien connu dans les sources d'ions métal liquide composées d'une pointe métallique très effilée mouillée par un métal. Sous champ électrique, il y a étirement du film liquide et formation d'une extrémité appelée cône de Taylor¹⁶. Des ions de métal sont alors éjectés de la pointe. C'est ainsi par exemple que sont fabriquées les sources d'ions Ga^+ des colonnes FIB (Focused Ion Beam).

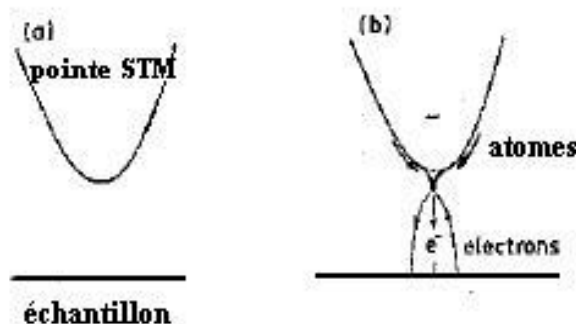


Figure 1 : Illustration des effets de chauffage par électrons émis par champ électrique produit par les impulsions en tension. (a) Apex de la pointe STM avant lithographie. (b) Apex de la pointe après lithographie.

Cependant, nous verrons qu'un tel mécanisme ne peut expliquer ni les cinétiques de dépôt, ni la modification de la composition de l'apex de la pointe (or à la place du platine recouvert d'or).

Le deuxième mécanisme suggère la formation d'un ménisque liquide pontant la pointe et l'échantillon^{17,18,19,20} pendant l'impulsion de tension. La forte densité de courant entre la pointe et l'échantillon durant ces impulsions induit la fusion de l'apex de la pointe créant un « pontage » liquide entre la pointe et l'échantillon. Et par la suite, la boucle de régulation du

STM agit pour retirer la pointe STM de l'échantillon afin de retrouver le courant de consigne de régulation. Le « pontage » fondu est cassé durant ce mouvement de la pointe et une gouttelette de métal liquide est déposée sur la surface.

Cette technique de lithographie a été utilisée pour fabriquer des motifs de divers métaux, tel que du platine^{21,22}, du tungstène²³, ou du cuivre²⁴.

La mise en place d'un procédé de dépôt exige la maîtrise du procédé de fabrication des pointes. Il s'agit d'une étape très importante et il est impératif de bien contrôler l'usinage des pointes, puisque la résolution de la technique dépend du rayon de courbure de l'extrémité de la pointe. En conséquence, s'il est nécessaire de déposer un matériau nouveau ; il faudra d'une part disposer de fils fins (100 μm à 200 μm de diamètre) de ce matériau, et d'autre part mettre au point le procédé d'usinage de ces pointes.

Un moyen plus judicieux est peut-être d'utiliser des pointes dont on maîtrise la fabrication (platine et tungstène dans notre cas) et de les recouvrir d'un film mince évaporé du matériau à déposer^{25,26}.

Le but de ce chapitre a été l'étude du procédé de transfert d'atomes d'or d'une pointe STM de platine ou de tungstène recouvertes d'une couche d'or évaporée, vers une surface de silicium (100) standard, pour en déduire lequel des deux mécanismes est responsable de ce transfert d'atomes.

Cette étude a permis d'élucider les mécanismes de transfert de matière de la pointe vers l'échantillon. Les dépôts et les pointes ont été analysés par MEB et EDX (Dispersive Energy X-ray).

I.2 – La microscopie à Effet Tunnel (STM)

I.2.1 – Introduction

La plus récente des techniques de microscopie électronique est basée sur le phénomène de transfert d'électrons par effet tunnel connu depuis les origines de la mécanique quantique. Le microscope à effet tunnel date de quelques années seulement et a valu à ses inventeurs G.Benning et H.Rohrer²⁷ le prix Nobel de physique en 1986. Ces microscopes offrent la possibilité de visualiser des surfaces à l'échelle atomique dans le réseau direct. Leur première utilisation a naturellement concerné l'imagerie de surface à très haute résolution. La résolution atteinte avec ces microscopes a poussé les chercheurs à les utiliser pour effectuer des opérations de lithographie par écriture directe²⁸, ou par manipulation d'atomes²⁹⁻³², dans l'espoir d'atteindre des résolutions ultimes.

I.2.2 – L'effet tunnel

Considérons deux électrodes conductrices séparées par une barrière isolante (le vide, un oxyde...). Si la barrière est d'épaisseur nanométrique, les électrons ont une probabilité non nulle de passer d'une électrode à l'autre. Cet effet, interdit par la mécanique classique, est qualifié d'effet tunnel.

Pour expliquer l'effet tunnel, nous allons utiliser le modèle unidimensionnel entre deux électrodes métalliques. Le travail de sortie ϕ représente l'énergie nécessaire à un électron pour sortir du métal. Considérons deux électrodes métalliques semi infinies séparées par une région isolante d'épaisseur x . D'après la mécanique quantique, les électrons de ces deux électrodes métalliques peuvent être décrits par des ondes relativement étendues. En conséquence, la densité électronique à l'extérieur du métal n'est pas nulle, mais a une décroissance exponentielle sur une distance de quelques Å au delà de la surface pour des valeurs de ϕ usuelles (quelques eV). Le diagramme énergétique simplifié de ce système, lorsqu'une différence de potentiel V entre les deux électrodes est appliquée est illustré figure 2. Pour chaque électrode, le niveau de Fermi E_F sépare les états électroniques occupés (énergie $E < E_F$), des états vides ($E > E_F$).

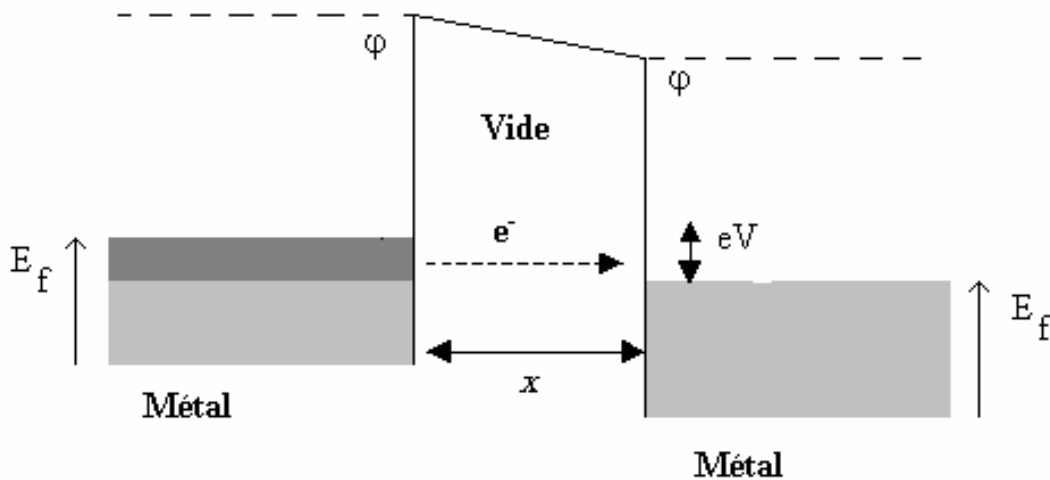


Figure 2 : Diagramme d'énergie de deux électrodes métalliques éloignées d'une distance x et soumise à une différence de potentiel V .

Si l'épaisseur x de la région isolante est suffisamment faible (quelques Å), le recouvrement des densités électroniques des deux électrodes est assez important pour que les électrons puissent traverser la barrière. Si une différence de potentiel V est appliquée entre les deux électrodes alors un courant I s'établit ; il en résulte des transitions depuis les états électroniques occupés d'une électrode vers les états vides de l'autre.

Pour une faible différence de potentiel appliquée ($eV \ll \phi$) le courant tunnel s'exprime selon l'équation [1] :

$$I \approx V \exp\left(-\frac{x}{x_0}\right) \quad [1]$$

où x_0 est une constante homogène à une longueur. La valeur de cette constante, dépendante du matériau de l'électrode, est donnée par l'expression $x_0 = \frac{h}{2\sqrt{m\phi}}$, dans laquelle m est la masse

de l'électron (9.1×10^{-31} kg) et h la constante réduite de Planck (1.05×10^{-34} J.s). L'ordre de grandeur de x_0 est de 1 Å pour $\phi \sim 4$ eV. Il faut alors remarquer qu'une variation de la distance interélectrode de $\Delta x = 2$ Å, change l'intensité I du courant tunnel d'environ un ordre de grandeur pour une valeur typique de travail de sortie de $\phi = 4$ eV. Dans ces conditions et à

distance interélectrode constante, le terme exponentiel de la formule 1 peut être assimilé à une conductance dite « tunnel ». Le courant est alors proportionnel à la tension V

I.2.3 - Principe de fonctionnement du microscope

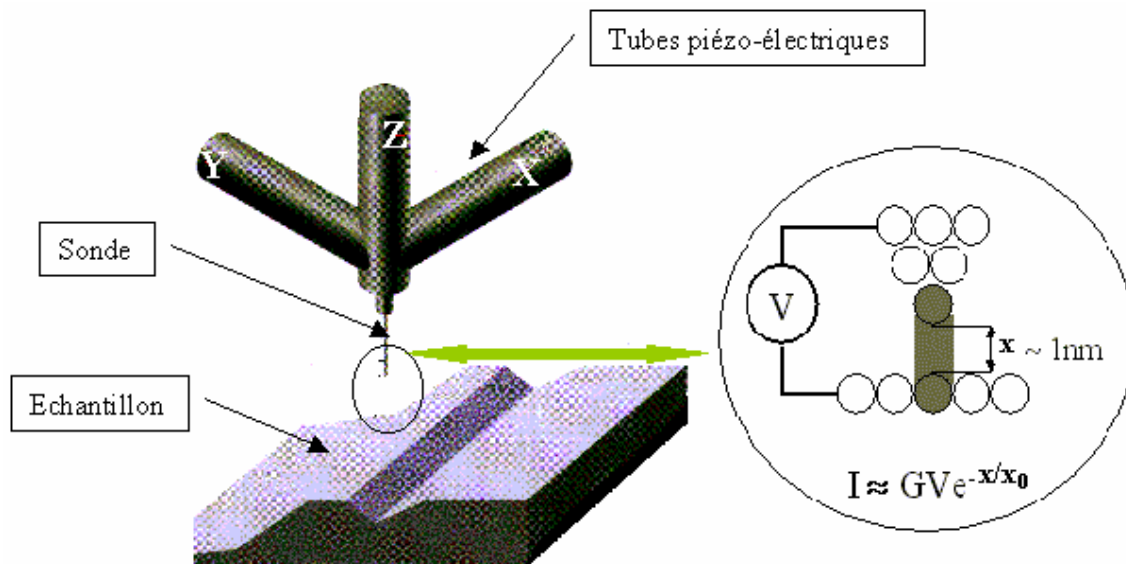


Figure 3 : Microscope à effet tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscope).

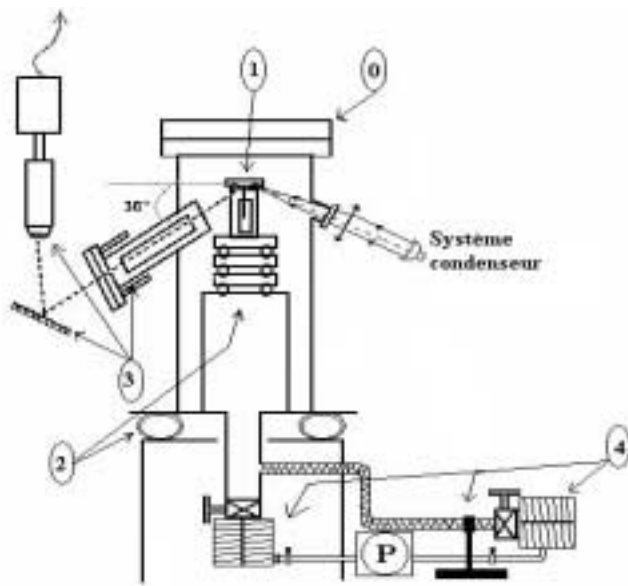
La microscopie à effet tunnel met à profit la forte dépendance du courant tunnel avec la distance, explicitée par l'équation [1], pour imager des surfaces conductrices à très haute résolution, jusqu'à l'échelle atomique. La figure 3 illustre son fonctionnement. Une pointe métallique de faible rayon de courbure est fixée à un ensemble de céramiques piézoélectriques (X,Y, Z) permettant son déplacement dans le plan de l'échantillon à étudier (plan horizontal X,Y) et perpendiculairement à la surface (axe Z). La pointe et l'échantillon correspondent aux deux électrodes mentionnées dans la figure 2. Lorsque la pointe est approchée à proximité ($\sim 1\text{nm}$) de la surface polarisée à une tension V , un courant tunnel circule entre la pointe et l'échantillon. Ce courant est mesuré à l'aide d'un convertisseur courant tension de fort gain (10^8V/A) dont la sortie est l'image du courant tunnel. Lorsque la pointe est déplacée sur la surface, une boucle de régulation maintient le courant tunnel à la valeur de consigne fixée par l'opérateur en jouant sur l'altitude de la pointe vis à vis de la surface. En chaque point de la surface, on effectue un relevé de la tension V_Z appliquée sur le piézo Z pour maintenir le courant tunnel à sa valeur de consigne. La connaissance de l'étalonnage de la céramique, à savoir sa dilation en fonction de la tension, permet de remonter à une cartographie « iso-courant » de la surface. Cette image comporte deux informations, la topographie et la densité d'état électronique locale. Si la surface a une nature chimique homogène, l'image correspond à la topographie de la surface.

I.3 Dispositif expérimental

I.3.1 - Module expérimental

Le but du montage expérimental est de réaliser des nanodispositifs au cœur d'un motif de test de taille submicronique comportant des électrodes de commande. Ces électrodes doivent permettre la caractérisation électrique des nanostructures déposées. A ces exigences spécifiques s'ajoutent celles classiques liées aux conditions de fonctionnement d'un STM, à savoir l'isolation du microscope des vibrations du bâtiment, des ondes acoustiques, mais aussi du pompage dynamique.

La figure 4 montre le schéma du dispositif expérimental.



- 0 : Enceinte du STM.
- 1 : Tête STM et porte échantillon.
- 2 : Système d'amortissement.
- 3 : Système optique d'observation.
- 4 : Groupe de pompage.

Figure 4 : Configuration expérimentale du dispositif STM.

Cette installation comprend :

- 0 ➡ L'enceinte : Le réacteur CVD de volume 20 litres, contient le STM. Une bride située sur le dessus permet d'accéder rapidement à la pointe STM ainsi qu'à l'échantillon. Trois hublots permettent la visualisation de l'échantillon. Une jauge "compact" BALZERS TPG 251 est connectée au réacteur pour mesurer des pressions allant de la pression atmosphérique à 10^{-9} mbar. Des cordons chauffants ainsi qu'une lampe d'étuvage permettent le dégazage à haute température des parois intérieures du réacteur si nécessaire.
- 1 ➡ La tête STM : Le STM utilisé est le modèle Micro STM, commercialisé par l'entreprise Omicron. Il possède une fenêtre de balayage de $(8 \times 8) \mu\text{m}^2$, taille de fenêtre parmi les plus grandes que l'on trouve sur le marché. L'échantillon est positionné horizontalement au-dessus de la pointe. L'approche de la pointe se fait pour l'approche grossière grâce à un moteur pas à pas piézo-inertiel alors que l'approche fine (axe Z) se fait par l'intermédiaire du tube piézoélectrique sur lequel est fixée la pointe. Ce tube piézoélectrique sert aussi au balayage en X,Y lors de l'imagerie.

Le porte échantillon repose sur un système piezo-inertiel composé de trois céramiques, ce système permet des déplacements microscopiques dans un plan (X,Y) de l'échantillon. Il permet l'engagement de la pointe sur une région précise de l'échantillon.

Le microscope est piloté par une électronique Nanoscope III. Les déplacements en (X, Y) de la pointe et les déclenchements de lithographie sont définis par l'utilisateur dans un programme de lithographie propre au logiciel Nanoscope III. Cependant, les différents signaux de tension nécessaires à la lithographie [-10 ;10V] sont fournis par une carte NATIONAL INSTRUMENT PCI-MIO-16E-4. Cette substitution vise à combler l'impossibilité qu'a l'électronique Nanoscope III de générer des impulsions de tensions aux rapports cycliques très faibles ($\approx 0,0025\%$). Le logiciel de pilotage étant verrouillé, il n'est pas possible d'en modifier le code. Une procédure de lithographie a donc été développée sous environnement LABVIEWTM sur un autre PC. Les signaux de lithographie sont générés par une carte NI-daq.

- 2 ➡ Les amortisseurs : La tête STM est placée à l'intérieur de l'enceinte sur un amortisseur constitué d'empilements de plaques isolées entre elles par des joints en VitonTM pour l'isoler des vibrations sonores (500Hz à 1kHz). L'enceinte CVD repose elle-même sur une chambre à air permettant l'isolation mécanique du réacteur vis-à-vis des vibrations du bâtiment (10 Hz).
- 3 ➡ Le système optique : Afin de pouvoir positionner la pointe du STM à un endroit précis de la surface avec une précision de l'ordre de 1 μm , un montage optique a été mis au point afin de visualiser simultanément l'échantillon et la pointe. Un premier objectif de la longue frontale (5 cm) et de grande résolution (1 μm), permet d'obtenir une image de l'échantillon en dehors de l'enceinte. Un microscope optique comprenant plusieurs objectifs ($\times 2.5$ et $\times 4$) permet le grandissement de cette image. Une caméra CCD permet de visualiser le système pointe-échantillon sur un moniteur vidéo permettant un grandissement supplémentaire. La résolution du système est de 1 à 2 μm . Une image caractéristique obtenue par ce montage optique est présentée sur la figure 5.
- 4 ➡ Les groupes de pompage : Le dispositif est muni de deux pompes turbomoléculaires reliées à la même pompe primaire à palette. Une première pompe turbo d'une vitesse de pompage de 150 ltr.s^{-1} est directement couplée à l'enceinte assurant un vide de 10^{-7} mbar (sans étuvage) lorsque le microscope n'est pas utilisé. Pour permettre l'imagerie tout en assurant un pompage secondaire de l'enceinte, on utilise une deuxième pompe turbo d'une vitesse de pompage de 100 ltr.s^{-1} , désaccouplée d'un point de vue mécanique de la chambre à l'aide de tuyaux souples et d'un marbre massif. Ce pompage secondaire n'assure qu'un vide de l'ordre de 3.10^{-6} mbar. Ceci est dû aux différentes pertes de charge importantes engendrées par la géométrie du système.

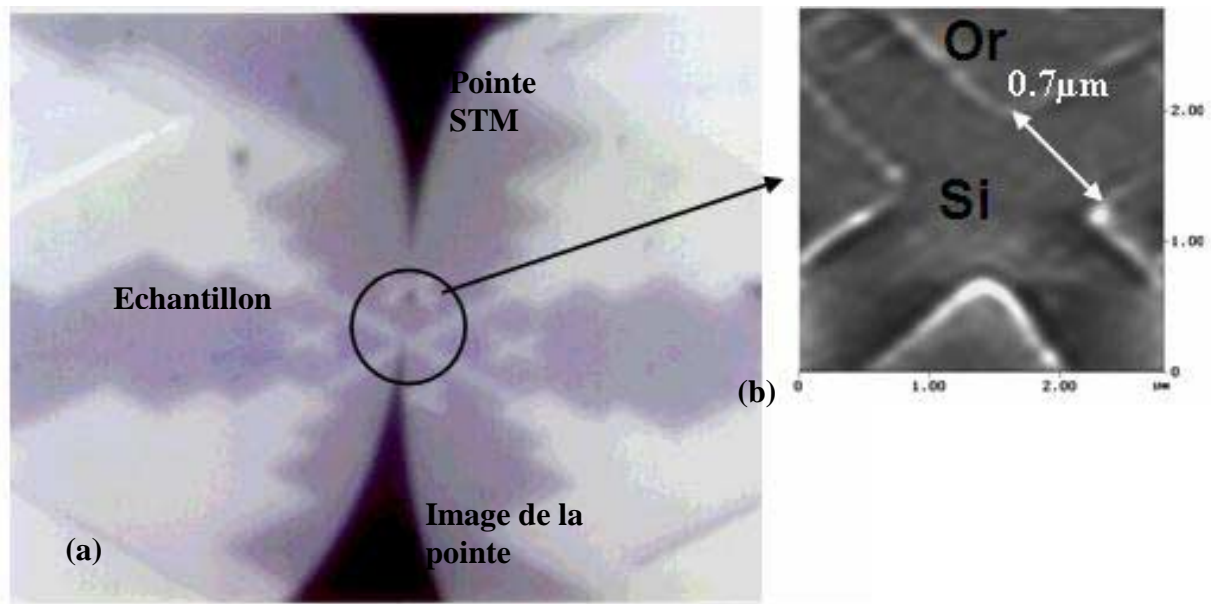


Figure 5: (a) Visualisation du système pointe-échantillon à l'aide du système optique. L'échantillon est un substrat de silicium comportant un motif de test en or. (b) Image STM du centre du motif de test.

I.3.2 – Procédure expérimentale

Après avoir introduit un échantillon dans la chambre, les systèmes de pompage sont mis en route afin d'atteindre un vide de 10^{-7} mbar. Le système de pompage couplé à l'enceinte (4 de la figure 4) est alors arrêté et la seconde pompe, isolée mécaniquement de l'enceinte, assure le maintien du vide. On effectue le positionnement de la pointe par rapport à la surface puis on réalise l'approche de la pointe en cet endroit. La pointe est alors "engagée" et la surface imagée. Les conditions d'imagerie sur le Si(100) de type N dopé 10^{14} - 10^{18} cm⁻³ sont fixées à un courant tunnel I_m de 300 pA et une tension de $V_{im} = -1,5V$, la distance pointe-surface³³ est alors d'environ 0.5 nm. Une fois la qualité de l'image STM de la surface satisfaisante, à savoir une image stable et reproductible, on passe à la procédure de lithographie qui s'effectue en plusieurs étapes :

- 1) Arrêt du balayage en X,Y.
- 2) Positionnement de la pointe à un endroit déterminé.
- 3) Application d'un train d'impulsions de tension :
Un nombre N d'impulsions de durée $t_{impulsion}$ et d'amplitude $V_{impulsion}$, de période T_r (figure 6).
- 4) Visualisation de la (des) nano-structure (s) ainsi formée(s).

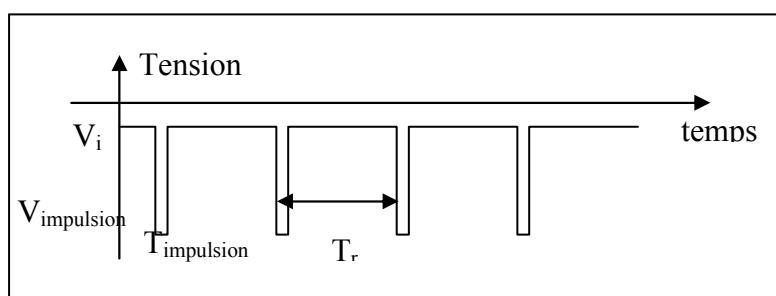


Figure 6 : Train d'impulsions de tension appliqué entre la pointe et l'échantillon pour provoquer la décomposition des molécules du précurseur gazeux.

Les étapes 2) et 3) peuvent être répétées plusieurs fois afin de réaliser des nanostructures à des endroits différents de la surface.

La manière dont est effectuée l'étape (3) est cruciale pour réaliser une lithographie de qualité, reproductible et qui n'abîme pas la pointe³⁴. Le choix d'appliquer un train d'impulsions de tension a été fait pour répondre à ces exigences. En effet la superposition d'une tension continue à celle d'imagerie (-1,5V), provoquerait une brusque augmentation du courant tunnel. Le système de régulation du microscope réagirait alors en rétractant la pointe afin de maintenir le courant tunnel à sa valeur de consigne fixée par l'opérateur. Cependant dans notre cas, l'application d'une tension a justement pour but d'augmenter ce courant pointe-surface, par conséquent la distance pointe-échantillon doit rester constante durant l'application des impulsions. Pour éviter que la pointe ne recule, une solution possible à première vue serait d'arrêter la contre réaction durant l'étape de lithographie. La pointe resterait alors à une altitude fixe z_0 par rapport au plan moyen de la surface. Mais si la pointe est maintenue à une altitude donnée lorsqu'un dépôt se forme. Ce dépôt comblant l'espace entre la pointe et la surface provoquerait un contact entre la pointe et le dépôt. Ce contact endommagerait la pointe.

Pour éviter d'une part que la pointe ne recule sous l'effet de la contre réaction et d'autre part une trop forte interaction pointe-dépôt, nous avons choisi d'appliquer un train d'impulsions de tension. La durée des impulsions est choisie inférieure au temps de réponse de la contre-réaction, tandis que la période des impulsions est choisie supérieure à celle de la contre réaction. Pendant une impulsion, la valeur de la distance pointe-échantillon reste constante. En cas de dépôt durant l'impulsion, la contre réaction ajuste la distance pointe-dépôt pendant l'intervalle entre deux impulsions. La pointe se rétracte au fur et à mesure de la croissance du dépôt. Cette action a pour but d'éviter le contact entre l'apex de la pointe et le dépôt.

Dans notre procédé expérimental nous appliquons des trains d'impulsions de rapport cyclique très faible ($\approx 0,0025\%$). La durée des impulsions, de l'ordre de $50\mu s$ est choisie très en-dessous de la constante de temps de la boucle de régulation de $1ms$. Le temps mort entre deux impulsions qui permet la reprise de consigne I_{tunnel} et une stabilisation de la boucle de régulation est de l'ordre de $5ms$. Cependant, la non synchronisation de la boucle de régulation avec l'électronique de génération des impulsions, induit parfois des variations de la distance pointe échantillon pendant l'application d'une impulsion particulière.

La dernière étape (4) de visualisation des dépôts, sert à contrôler le résultat de la lithographie mais aussi à déterminer la géométrie des dépôts pour effectuer des études cinétiques. En effet à partir d'une image topographique, on peut visualiser la forme des structures et en mesurer les dimensions.

I.3.3 - Nature des pointes STM utilisées expérimentalement

Il est connu dans le domaine de l'imagerie STM qu'une pointe coupée aux ciseaux conduit en général à une multi-pointe. Dans les applications d'imagerie de surfaces vicinales, cette multi-pointe est sans grande conséquence sur la qualité de l'imagerie. En effet, vu la dépendance exponentielle du courant tunnel avec la distance de l'échantillon, seule la pointe se trouvant la plus proche de la surface assure le transfert des électrons tunnels. Le problème de multipointes en imagerie est plus critique lors de l'observation de surfaces plus rugueuses. En effet, dans cette situation, la pointe se trouve avoir plusieurs localisations pour le passage du courant tunnel. Les objets sont alors imagés plusieurs fois et l'image topographique peut alors révéler un nombre d'objets supérieur à leur nombre réel.

Une pointe adaptée pour l'imagerie, ne l'est pas forcément à la lithographie. Considérons une sonde terminée par deux extrémités (*A* et *B*) séparées en altitude d'une distance de $1/2 D$, comme illustré dans la figure 7 (a). Pour l'imagerie, seule l'extrémité *A* servira. En effet, le courant tunnel dépendant exponentiellement avec la distance ($I \sim \exp(-s/s_0)$), une variation en altitude de 0.2 nm entraîne une variation d'un ordre de grandeur sur le courant tunnel. Par conséquent, le courant s'établissant entre la surface et l'extrémité *B* est de plusieurs ordres de grandeur plus faible que celui entre l'extrémité *A* et la surface. En revanche pour la lithographie, comme le champ électrique entre la pointe et la surface varie avec la distance en D^{-1} , les valeurs du champ électrique s'établissant entre les extrémités *A* et *B* sont du même ordre de grandeur. Avec une telle sonde, on obtiendrait deux dépôts dont la forme est schématisée par la figure 7 (b). On constate donc que la géométrie de la sonde est cruciale pour obtenir un dépôt uniforme et localisé.

Nous avons donc porté un soin particulier à l'élaboration des pointes STM, étant donné la place maîtresse qu'occupent celles-ci tant dans les phases d'imagerie que dans les phases de lithographie³⁵.

La fabrication par électroérosion permet de minimiser le risque de phénomène dit de « multiple pointes » souvent observé en STM. Dans les premiers temps de ma thèse des pointes ont été fabriquées par érosion électrolytique à l'aide de fil de platine recuit ou de tungstène ayant un diamètre de $125\mu\text{m}$ ³⁶. Pour améliorer les vitesses de balayage et la stabilité d'imagerie, l'utilisation d'un fil de diamètre initial de $250\mu\text{m}$ a été préféré. Ce gain de stabilité lors de l'imagerie fut attribué à l'augmentation de la raideur effective des pointes réalisées. De manière générale plus la pointe est courte et rigide, plus la stabilité en terme d'imagerie après lithographie est bonne.

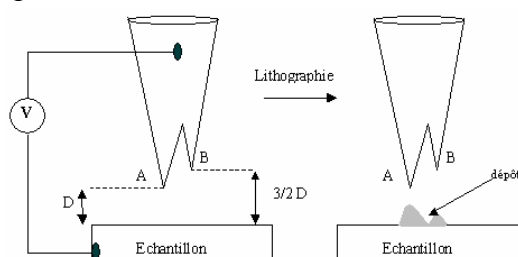


Figure 7 : a) et b) influence de la géométrie de la pointe sur le dépôt CVD.

La fréquence d'échantillonnage des rampes de balayage de la pointe pendant l'imagerie est de l'ordre de quelques centaines de Hz à 1 kHz. En assimilant la pointe à une poutre de section cylindrique encastrée à une de ses extrémités, nous pouvons calculer sa fréquence propre de vibration transverse :

$$f(a(n)) = \frac{\pi \cdot d}{32 \cdot L^2} \cdot V_s \cdot [a(n)] \quad [2]$$

$$V_s = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad [3]$$

V_s étant la vitesse du son dans le matériau et où :

$a(n)$ est un coefficient dépendant des conditions aux limites
 E module d'Young du matériau de la pointe
 ρ densité du matériau de la pointe
 d diamètre de la pointe
 L longueur de la pointe

Dans nos expériences les pointes S.T.M. sont en platine. Les différentes constantes physiques de ce matériau ont les valeurs suivantes :

$a(1)$ est le terme de 1^{ère} ordre du développement de la série de Fourier
 $a(1) = (1,194)^2$
 $E = 168 \text{ GPa}$
 $\rho = 21,4 \text{ g.cm}^{-3}$

Si l'on fixe la fréquence de balayage à 1 kHz, les longueurs critiques des pointes de diamètre 150 μm et 250 μm sont respectivement de 1,73 mm et 2,24 mm. Cette petite application numérique montre l'attention que nous devons prêter à la morphologie de la pointe dans les plages de balayage que nous utilisons. En effet les valeurs obtenues numériquement sont de l'ordre de grandeur des longueurs utilisées expérimentalement. Le but recherché est bien sûr d'éviter la résonance de celle-ci puisque ce phénomène empêche toute imagerie et donc toute lithographie.

a) Les pointes de Pt

Les pointes de platine sont fabriquées à partir d'un fil de platine recuit de haute pureté (99,9%) de diamètre 250 μm . Un apex en bout de pointe est formé dans le but de réduire le rayon de courbure de la pointe et d'éviter toute multi-pointe. Pour cela une attaque électrochimique de la pointe est réalisée en deux étapes dans une solution $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{acétone}$ (5.7mg:20ml:20ml)³⁷, saturée en acétone, en utilisant une contre électrode de graphite et en appliquant une tension alternative sinusoïdale (50hz) comprise entre 9-14V. Le bain électrolytique est tenu à basse température à l'aide de glace pour éviter une diminution de la concentration d'acétone au cours du temps. Cette précaution prise, la reproductibilité des électroérosions se voit accrue considérablement. En effet, à l'aide de cette astuce un même bain peut-être utilisé pour la réalisation de plusieurs pointes avec des

conditions expérimentales similaires. La pointe est alors plongée dans la solution pour obtenir un courant de 120mA. Durant l'érosion de la pointe, le courant décroît jusqu'à la valeur de 90mA, valeur à laquelle la tension d'électrolyse est coupée et la pointe sortie du bain (Etape 1 ; figure 8) puis rincée. Une deuxième immersion de la pointe est alors réalisée de 120mA à 100mA (Etape 2 ; figure 9 (a)) afin de former l'apex en bout de pointe. Le rayon de courbure typique est de l'ordre de 40 nm.

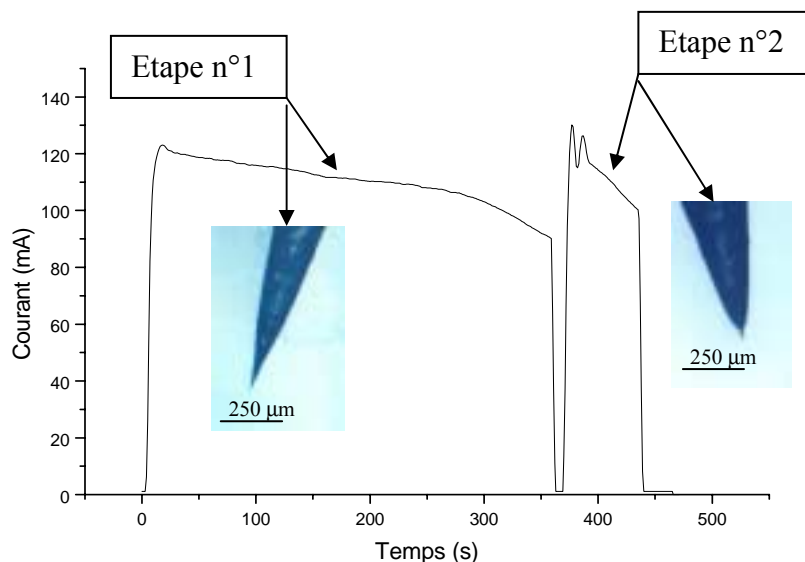


Figure 8 : $I(t)$ caractéristique des pointes Pt réalisées par électroérosion.

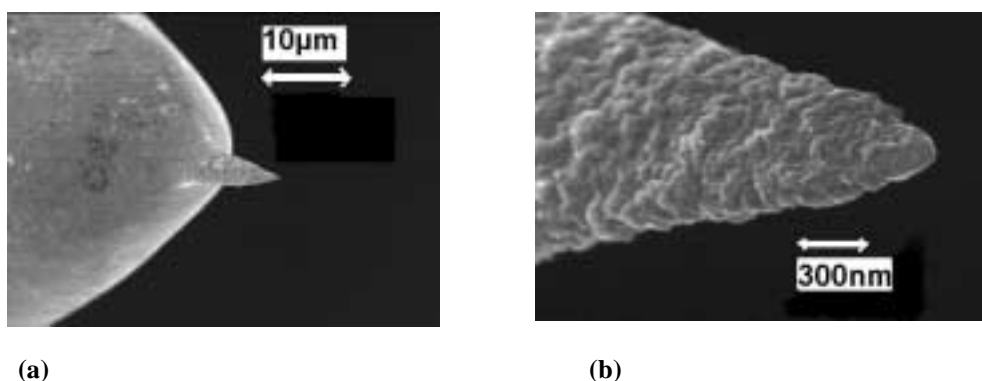


Figure 9 : (a) Pointe de platine fabriquée dans une solution de $\text{CaCl}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{acetone}$ sous une tension AC de 9 à 14 V. (b) Zoom sur l'apex de la pointe de platine.

b) Les pointes W

Les pointes en tungstène sont fabriquées à l'aide d'un fil de W de haute pureté (99,9%) d'un diamètre de 0,1mm. Ces pointes sont préparées par érosion électrochimique dans une solution de NaOH. Elles sont réalisées à l'aide de tensions DC de 1-12V. Le fil de tungstène est profondément plongé dans la solution. L'érosion a lieu à l'interface air-liquide faisant apparaître un cou à cette interface. Le poids du fil de tungstène dans la solution induit un fluage puis la rupture du fil dont la partie immergée tombe au fond de la solution. Le rayon de

courbure typique de ce type de pointe est d'environ 50 nm comme nous le montre l'analyse MEB de la figure 10 (b).

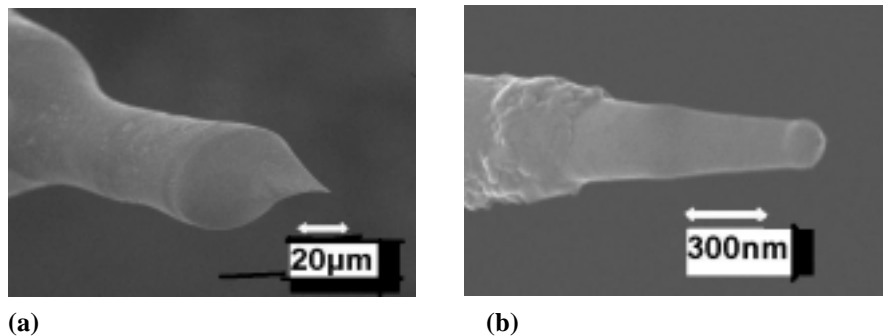


Figure 10 : (a) Pointe de tungstène fabriquée dans une solution de NaOH, sous une tension DC de 1-12V. (b) Zoom sur l'apex de la pointe de tungstène.

Avant introduction dans la chambre toutes les pointes sont nettoyées par immersion dans un bain de dégraissage $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2$ (1/4 ; 1/2 ; 1/4) à 60°C pendant une durée de 10 secondes, puis rincées à l'eau déionisée (18 MΩ.cm) et enfin séchées à l'azote sec. Cette procédure vise à minimiser la pollution de surface pouvant exister sur les pointes.

I.3.4 – Savoir-faire au CRMEN à mon arrivée

b) Lithographie sur silicium hydrogéné avec une pointe de platine

Des travaux antérieurs avaient été réalisés sur des substrats de Si(100) de type N fortement dopé avec des pointes STM en W ou en Pt^{38,39}. Quelle que soit la nature des échantillons ou des surfaces utilisées, la réaction de dépôt ne se produit qu'au-dessus d'un certain seuil de tension^{40,41}. Des trains d'impulsions de durée de 50 μs et espacées de 5 ms ont été appliqués. La figure 11 montre la tension envoyée à l'échantillon dans le temps, ainsi que la variation du courant pointe-échantillon, durant l'application du train d'impulsion.

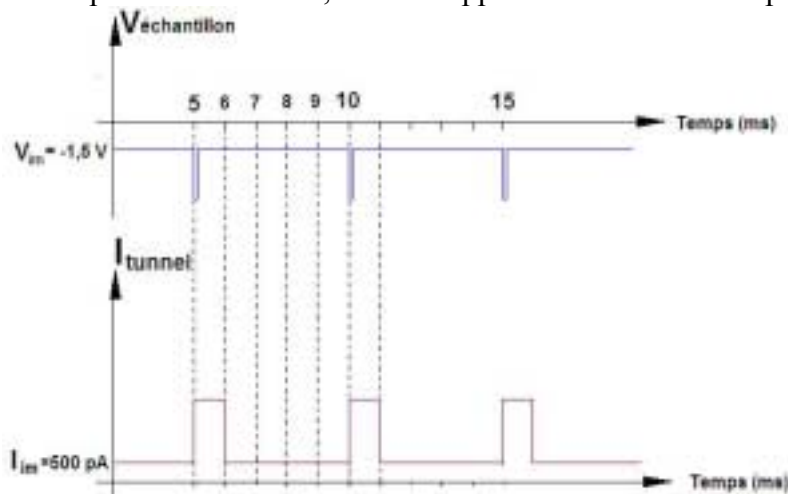


Figure 11 : (a) Train d'impulsions en tension envoyée sur l'échantillon durant le temps. (b) Variation du courant durant ce train d'impulsions.

Lors de l'application d'une impulsion, le courant pointe-échantillon augmente. Ceci est prévisible du fait que le courant, donné par l'expression $I_t = V \exp\left(-\frac{x}{x_0}\right)$, augmente avec la tension, lorsque x , distance pointe-échantillon, est maintenu constant (notre cas). Cependant nous constatons deux phénomènes :

- Le courant est bien supérieur à celui attendu. En effet, l'expression ci-dessus montre que le courant devrait être proportionnel à la tension V . Le passage de -1,5 V à -4,5 V devrait au plus multiplier le courant par 3. Or le courant mesuré est supérieur à 100 nA, courant de saturation du convertisseur courant-tension. Le courant est donc d'au moins deux ordres de grandeur supérieur au courant attendu.
- Le courant mesuré continue à saturer le convertisseur même après avoir relâché la tension et être retourné à la tension d'imagerie. La saturation demeure jusqu'à l'échantillon suivant de la boucle de régulation. La bande passante du convertisseur étant de 100 kHz, nous devrions pouvoir observer le retour au courant de consigne immédiatement après l'impulsion de 50 μ s. La seule explication possible est qu'un contact s'établit entre la pointe et la surface lors de l'application des impulsions.

D'un point de vue cinétique, il a été observé que le volume déposé, à tension constante, était indépendant du nombre d'impulsions. Il augmente avec la tension.

Le fait que le procédé de dépôt soit d'une grande reproductibilité et que l'on puisse conserver notre résolution d'imagerie après dépôt montre que l'apex n'est pas dégradé durant les phases de lithographie. L'extrémité de la pointe se renouvelle donc après chaque dépôt par une diffusion latérale d'atomes de platine sous l'effet du champ existant sous pointe, ce qui semble conforter l'hypothèse émise par d'autres auteurs⁴².

b) Dépôts caractéristiques

Quatre figures caractéristiques ont été sélectionnées afin de mettre en évidence toutes les possibilités de cette technique de dépôt assisté par STM, au niveau de la reproductibilité, de la résolution, du contrôle du dépôt et de l'alignement.

Des lignes peuvent être déposées avec des séquences d'impulsions identiques mais en déplaçant la pointe dans le plan de l'échantillon pendant leur application. Il est possible de donner des configurations géométriques adéquates pour la réalisation de motifs de taille nanométrique, afin de les intégrer éventuellement dans des supports de connexion pour réaliser la connexion entre deux électrodes par un nanofil ou pour aller prendre un contact sur un nano-objet (figure 12 (a) et (b)).

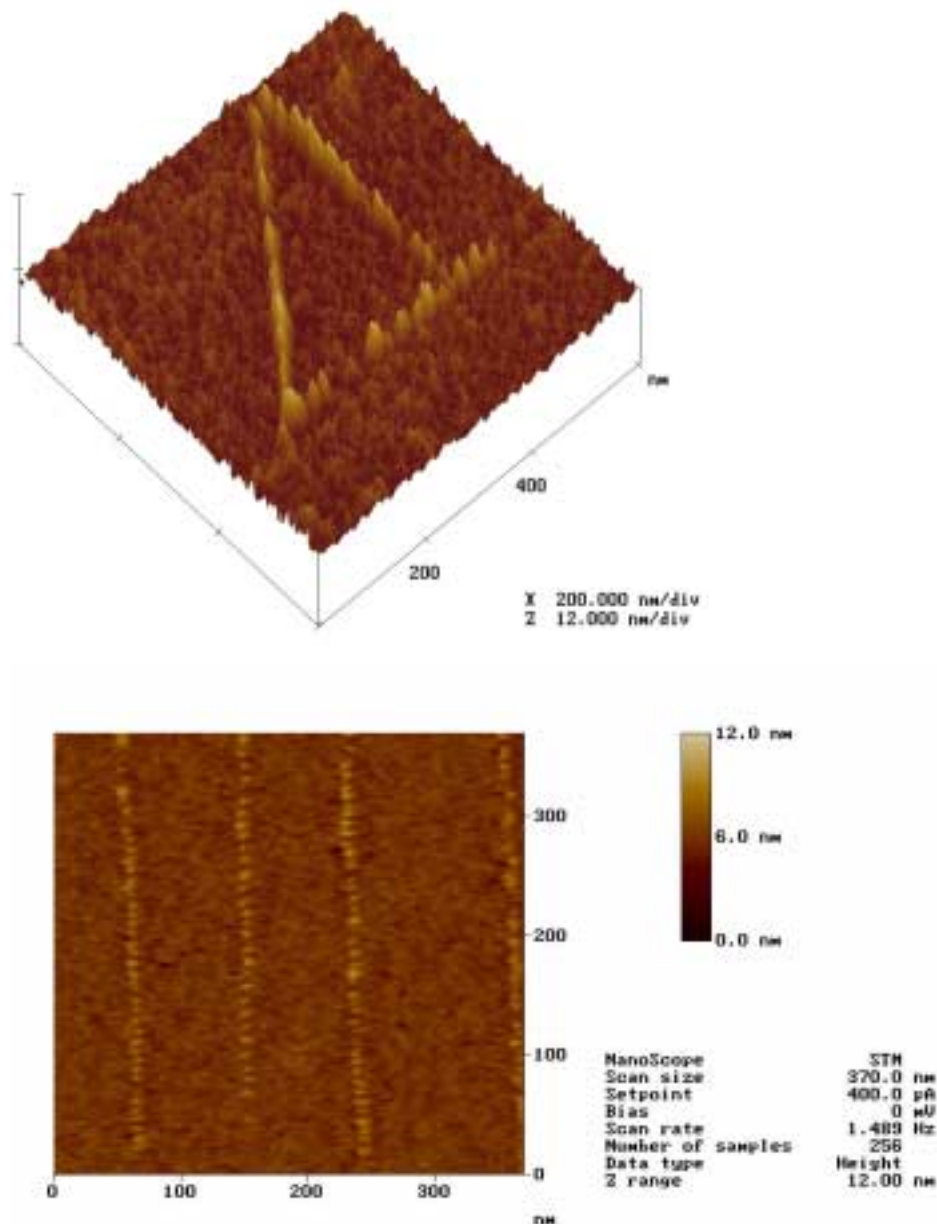


Figure 12: Morphologie des dépôts de plots de platine sur du Si(100) de type N (10^{12} cm^{-3}), $I_{\text{set-point}}=300\text{pA}$, $V_{\text{imagerie}}=-1,5\text{V}$, $t_{\text{impulsion}}=50\mu\text{s}$, $V_{\text{impulsion}}=-4,2\text{V}$, $N_{\text{impulsion}}=50$ impulsions par point.
 (a) Nanofils de platines. (b) Dépôts de lignes de platine formant un triangle.

La figure 13 présente une matrice (4×4) de plots de platine sur couche de silicium. Chaque plot a été réalisé avec un nombre identique d'impulsions de même caractéristiques (durée, amplitude). L'alignement des plots est assez bon, malgré l'hystérésis des céramiques piézoélectriques qui induit un petit décalage dans l'alignement (15% dans la gamme de $1,5 \mu\text{m}$ d'espacement). Les plots ont un diamètre de $19,5 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ et une hauteur de $1,6 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ (figure 13 (b)). Ce procédé de lithographie par STM semble être assez fiable.

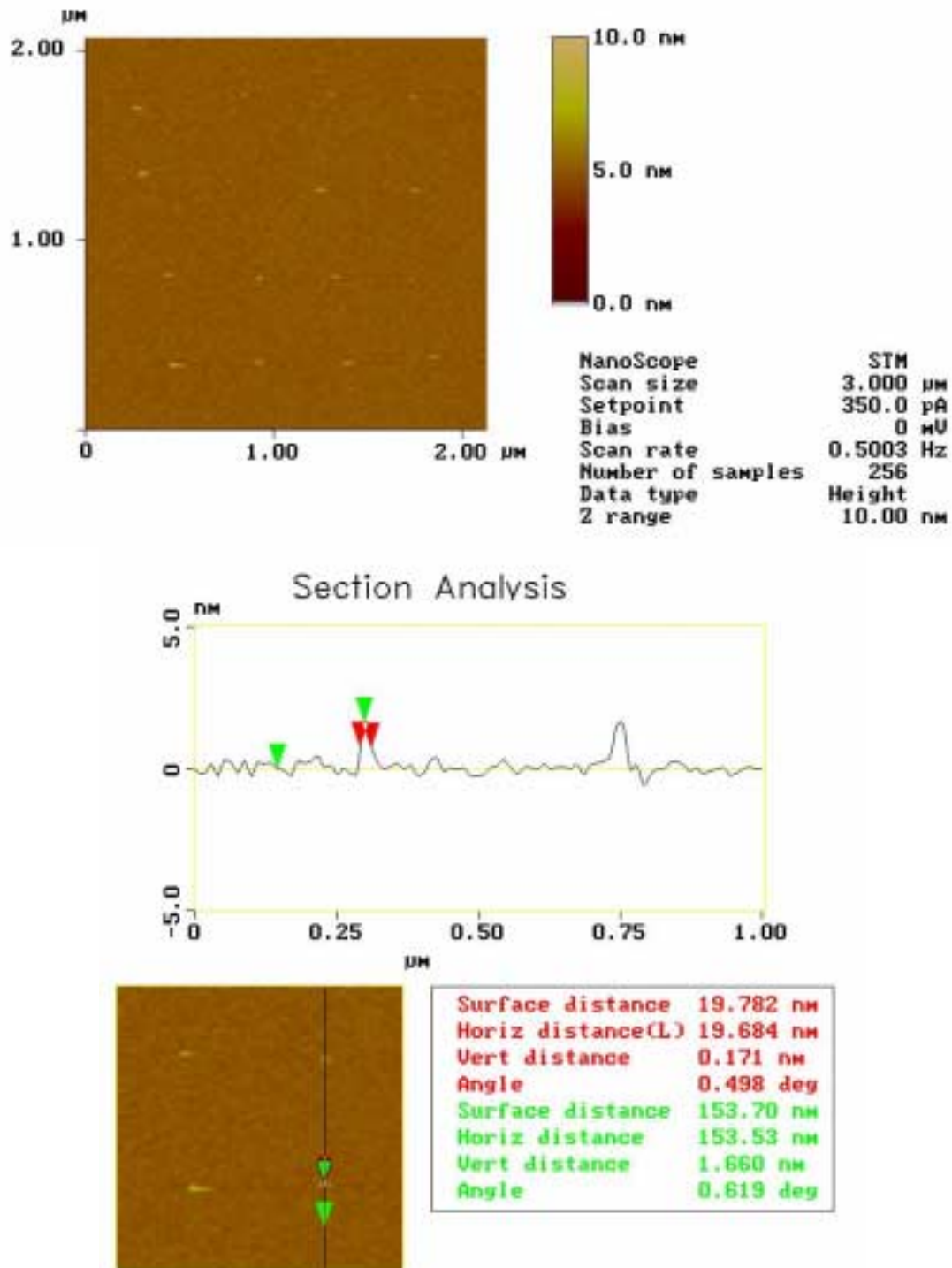


Figure 13 : (a) Image STM d'une Matrice 4×4 de plots de platine sur du Si(100) de type N (10^{12} cm^{-3})
 $I_{\text{set-point}}=300\text{pA}$, $V_{\text{imagerie}}=-1,5\text{V}$, $t_{\text{impulsion}}=50\mu\text{s}$, $V_{\text{impulsion}}=-4,5\text{V}$, $N_{\text{impulsion}}=50$ impulsions par point.
 (b) Cross section de deux plots de platine.

Ces figures illustrent bien les potentialités de cette technique :

- Repérage d'une zone particulière sur la surface.
- Réalisation de nanostructures dont les dimensions sont de l'ordre d'une dizaine de nanomètre de manière contrôlée et reproductible.
- Visualisation des structures existantes avec le même appareil.

I.4 – Dépôts d'or sur Si

I.4.1 - Introduction

Nous venons de voir qu'il est possible de transférer des atomes d'une pointe métallique STM vers la surface d'un échantillon. Cependant, si nous souhaitons réaliser des dépôts d'un autre métal, il sera nécessaire d'étudier le procédé d'effilage électrolytique de fil mince de ce nouveau matériau, pour en faire des pointes STM. Ce procédé n'est pas nécessairement connu et maîtrisé pour tous les matériaux. De plus nous avons vu précédemment que la fréquence de résonance d'une pointe est proportionnelle à la racine carrée du module d'Young du matériau utilisé. Si le matériau que l'on souhaite déposer a un faible module d'Young, cas de l'or qui a un module d'Young de 78 GPa^{43,44}, la fréquence de résonance de la pointe s'approchera de la fréquence d'échantillonnage des rampes de tension envoyées à la céramique piézo-électrique la supportant, pour son déplacement parallèlement à la surface de l'échantillon. On aura donc une stabilité moins bonne en terme d'imagerie

Plutôt que de se risquer à fabriquer de nouvelles pointes, dont on n'est pas sûr qu'elles auront la bonne tenue mécanique, il est préférable de partir d'une pointe fiable, dont on connaît le procédé d'effilage, et que l'on recouvre du matériau à déposer par lithographie.

Le but de ce chapitre est de présenter un procédé de lithographie de motifs d'or nanométrique, réalisés à partir de pointes de platine effilées, recouvertes d'un film mince d'or. Les pointes ont été analysées par SEM+EDX avant et après dépôt. Cette même technique a également été utilisée pour analyser les dépôts. Enfin un mécanisme de formation de plots d'or est proposé.

I.4.2 - Procédure expérimentale

Le procédé a été étudié sur substrat de silicium Si(100) de type N de dopage $4.10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (résistivité de 100 Ωcm). Pour éviter toute contamination organique des substrats, un nettoyage en solution minérale fut préféré aux procédés classiques de dégraissage dans des solvants. Avant introduction de l'échantillon de silicium dans la chambre, celui-ci est donc préalablement dégraissé dans une solution $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1/3:1/3:1/3) à une température de 60° C durant 10 mn. Après rinçage à l'eau dé-ionisée, il subit une attaque dans une solution HF (2% HF dans H_2O dé-ionisée)⁴⁵, puis est rincé à l'eau dé-ionisée. Il est finalement séché sous flux d'azote sec. L'attaque au HF conduit à un retrait de l'oxyde natif se trouvant à la surface du silicium et à la formation à la surface de liaisons hydrogène, de type mono, di et tri-hydrure avec une majorité de liaisons di-hydrure⁴⁶. La stabilité des liaisons di-hydrure est suffisamment forte pour empêcher l'oxydation de la surface avant introduction de l'échantillon dans l'enceinte. Cette étape de nettoyage s'est avérée être cruciale pour les phases d'imagerie et de lithographie.

Avant la lithographie, le substrat est imagé sous une tension d'échantillon de $V_{\text{im}} = -1,5\text{V}$ et un courant de consigne $I_{\text{im}} = 500 \text{ pA}$, conditions qui correspondent à une distance pointe-échantillon de l'ordre de $0,5 \text{ nm}$ ^{47,48}. Le transfert d'atomes de la pointe vers l'échantillon a lieu quand l'amplitude de la tension d'impulsion V_{litho} appliquée à l'échantillon est plus grande que la tension de seuil (typiquement dans la gamme de -4 à -7 V). La valeur de la tension de seuil dépend du matériau utilisé pour la pointe⁴⁹.

I.4.3 - Résultats et discussions

Dépôt des couches d'or sur les pointes STM

Les pointes de platine ont été recouvertes par une couche d'or déposée par pulvérisation cathodique⁵⁰. Le matériau à déposer, appelé matériau cible, est collé sur un porte échantillon de forme cylindrique, fixé sur une électrode refroidie (la cathode) que l'on porte à une tension négative de -12 kV. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres. L'anode sert de porte substrat (figure 1). Elle est généralement maintenue à la masse.

Si la pression résiduelle dans l'enceinte est comprise entre 1 Pa et 10^2 Pa, le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel. Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage luminescent. Au même moment, un courant électrique s'établit entre les deux électrodes. Le gaz résiduel est devenu conducteur et contient alors :

- Des électrons, qui sont attirés par l'anode,
- Des ions argon positifs qui sont attirés par la cible (cathode).

Si on place un échantillon devant la cible, celle-ci se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la plaque constituant la cible. Le dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs contenus dans le gaz luminescent, et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative.

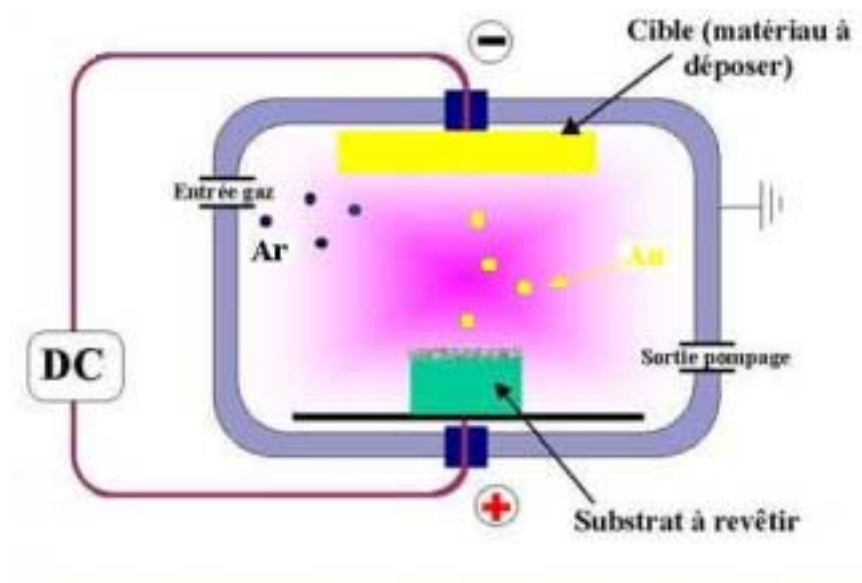


Figure 14 : Principe de la pulvérisation cathodique l'or.

Dans notre dispositif de pulvérisation cathodique, où règne un vide de 10^{-3} mbar, nous pouvons atteindre des vitesses de dépôt de l'ordre de 1 à 2 Å/s.

I.4.4 – Morphologie et composition des pointes et des dépôts

Les conditions typiques d'imagerie pour cette étude ont été :

- Tension d'échantillonnage $V_{im} = -1,5$ V
- Courant pointe-échantillon $I_{im} = 500$ pA

Pour déposer des plots et des lignes d'or, nous avons appliqué des impulsions de tension négatives sur l'échantillon. L'amplitude des impulsions a été variée de $-4,0$ V (tension de seuil) à $-4,4$ V et la durée des impulsions a été fixée à la valeur de $50 \mu s$. La figure 15 (a) montre une image STM d'une ligne déposée par une succession de plots tangents entre eux réalisés au voisinage de la tension de seuil, ainsi qu'une matrice de plots d'or (6×6) sur une surface de $3 \times 3 \mu m^2$.

Dans toutes les études concernant la fabrication des nanostructures, le point le plus critique est la détermination de la composition chimique des dépôts. Nous avons estimé cette composition par analyse EDX. Cependant, compte tenu de la profondeur de pénétration des électrons lors d'une analyse par MEB, il n'est pas possible d'analyser les lignes et les plots d'or aussi fins et de diamètre aussi petit tels que ceux présentés figure 15.

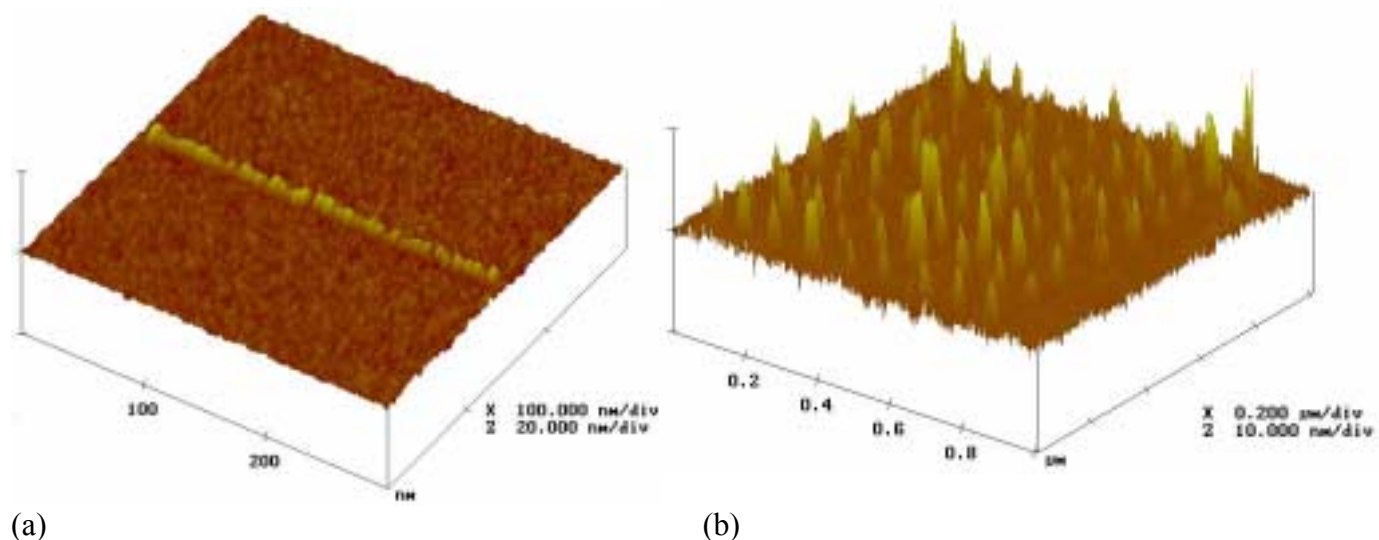


Figure 15 : Image STM (a) de plots d'or déposés successivement de façon à former une ligne en utilisant une pointe de Pt recouverte d'or. (b) de plots d'or déposés en forme de matrice sur du Si(100) de type n (1016 cm^{-3}). Les conditions expérimentales sont : $V_{im} = -1,5$ V, $I_{im} = 500$ pA, $t_{impulsion} = 50 \mu s$, $V_{litho} = -4,2$ V, $N_{impulsion} = 50$ impulsions par point.

Dans un volume de $1 \mu m^3$, qui correspond typiquement au volume de la poire d'émission secondaire lorsqu'on analyse une surface de silicium par MEB, un matériau donné n'est détectable que si sa concentration dans le volume sondé dépasse 1%. Dans notre cas, les dépôts ont typiquement un volume de 400 nm^3 , et représentent donc une concentration moyenne dans le volume analysé d'environ 10^{-6} soit bien en dessous de la concentration minimale détectable par EDX. De ce fait, le niveau de signal venant de notre dépôt sera situé dans le bruit de fond et le matériau sera indétectable lors de l'analyse. Pour cette raison, nous avons déposé une quantité très importante de plots d'or en appliquant des impulsions de tension de forte amplitude de l'ordre de -10 V, sur l'échantillon. La figure 16 montre un spectre EDX des dépôts obtenus, réalisé avec une sonde MEB de diamètre 3-4 nm. Seul le silicium et l'or ont été détectés, aucune trace de platine n'a été détectée (l'analyse a été effectuée en 3 points a_3, a_4 , et a_5 indiqués sur la figure 16 (b)).

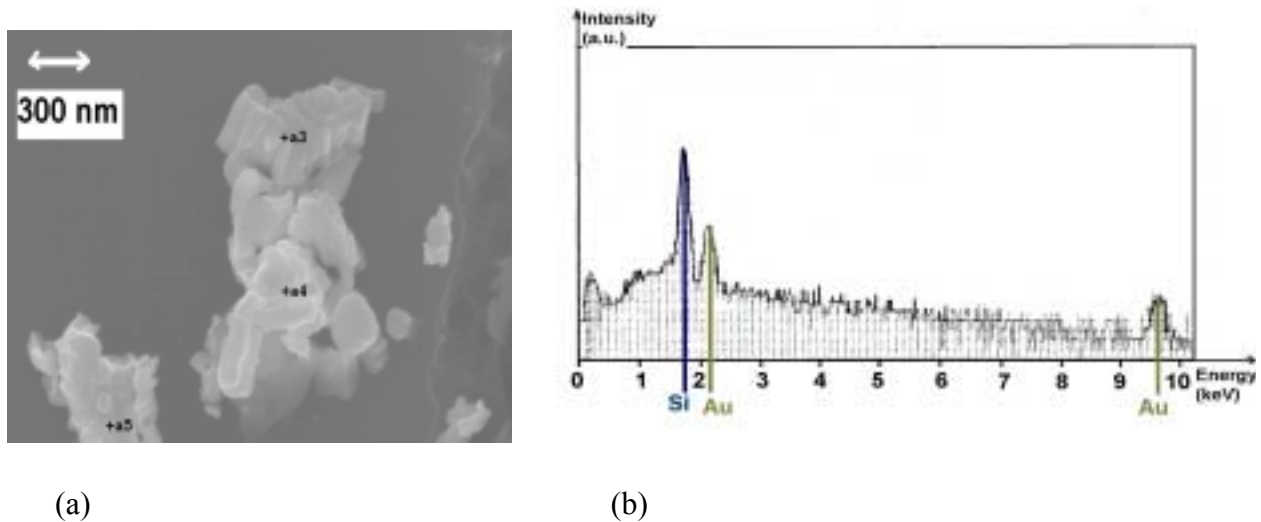


Figure 16 : (a) Image MEB des dépôts d'or en utilisant une pointe de Pt recouverte d'or sur du Si(100) de type n (10^{16} cm^{-3}). Les conditions expérimentales sont : $V_{\text{im}} = -1,5\text{V}$, $I_{\text{im}} = 500\text{pA}$, $t_{\text{impulsion}} = 50\mu\text{s}$, $V_{\text{litho}} = -10 \text{ V}$, $N_{\text{impulsion}} = 50$ impulsions par point. (b) Spectre EDX des dépôts d'or sur silicium.

La pointe STM recouverte d'or a été examinée au MEB avant et après lithographie. L'épaisseur de la couche d'or qui a été déposée est d'environ 30 nm. La figure 17 (a) montre la morphologie de l'apex de la pointe avant lithographie. Le dépôt d'or sur la pointe a formé des grains d'or de taille allant de 50 nm à 80 nm. Après lithographie, la taille des grains de la couche d'or est d'environ 100 nm en bout de pointe, alors qu'elle était de 50 à 80 nm avant lithographie.

Le rayon de courbure à l'apex de la pointe (85 nm avant la lithographie) semble s'être amélioré pendant la lithographie : 50 nm.

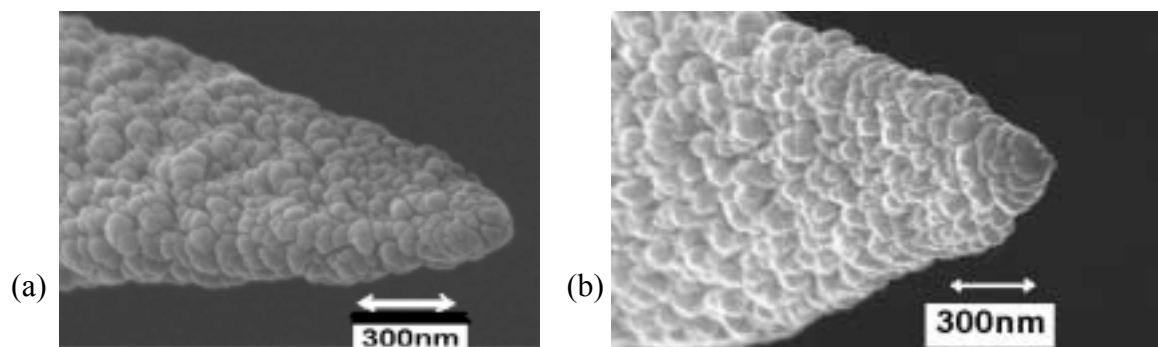


Figure 17 : (a) Image MEB de la pointe de Pt recouverte d'une couche de 30 nm d'or par pulvérisation cathodique avant lithographie. (b) Image MEB de cette pointe recouverte d'or après lithographie. Les conditions expérimentales sont : $V_{\text{im}} = -1,5\text{V}$, $I_{\text{im}} = 500\text{pA}$, $t_{\text{impulsion}} = 50\mu\text{s}$, $V_{\text{litho}} = -4,2\text{V}$, $N_{\text{impulsion}} = 50$ impulsions par point.

La figure 18 montre les spectres de la pointe de Pt recouverte d'or avant (a) et après (b) la lithographie (taille de sonde EDX 3-4 nm). Avant la lithographie, le platine et l'or sont détectés. Ceci est dû à la faible épaisseur de la couche d'or (30 nm), très petite devant la profondeur de pénétration des électrons. Les microanalyses quantitatives faites sur les pics haute énergie (corrections ZAF), ont révélé une quantité importante de platine, puisque le pic de platine est deux fois plus important que celui de l'or en haute énergie. Il faut noter que le pic d'aluminium est dû au porte pointe utilisé pour ces études.

Après la lithographie, la pointe est maintenant composée d'or et aucune trace de platine n'est désormais détectée à l'extrémité de la pointe. Il faut noter que ce spectre a été enregistré avec une échelle logarithmique pour augmenter la sensibilité de détection des pics haute énergie. Ceci explique pourquoi le rapport signal sur bruit semble être plus élevé sur la figure 18(b) que sur la figure 18(a).

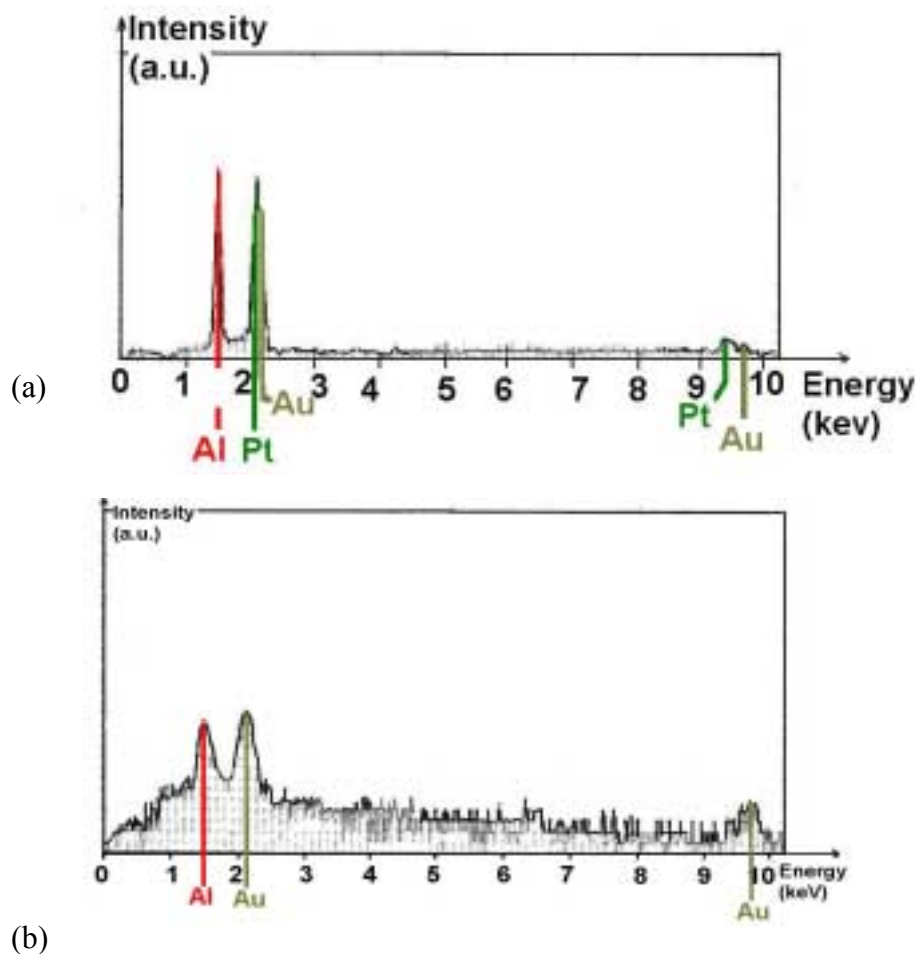


Figure 18: (a) Spectre EDX de la pointe présentée figure 24 (a) (échelle linéaire en unité atomique) avant lithographie (b) Spectre EDX de la pointe présentée figure 24 (b) (échelle logarithmique en unité atomique pour mieux détecter l'or en haute énergie) après la lithographie.

Un soin particulier a été pris pour analyser par EDX l'extrémité de la pointe avec un angle d'incidence du faisceau d'électron d'excitation rigoureusement constant. En conséquence, la différence entre les deux spectres EDX de la pointe avant et après lithographie ne peut pas être attribuée à la variation du parcours de l'électron à travers la couche d'or. En outre, le volume analysé dans la microanalyse EDX est de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$. La figure 19 montre un schéma représentant la sonde de l'EDX et l'extrémité de la pointe de

Pt recouverte d'une couche d'or. Le volume sondé à l'extrémité de la pointe est donc manifestement plus grand que le volume de la sphère modélisant l'apex de la pointe de courbure 110 nm. Le signal de fluorescence des rayons X qui vient de l'apex, provient en fait d'une distance d'environ un ordre de grandeur plus grand que celui de la courbure de l'apex. Ceci explique pourquoi, dans le spectre EDX pris avant lithographie, le pic de platine est bien plus grand que celui de l'or.

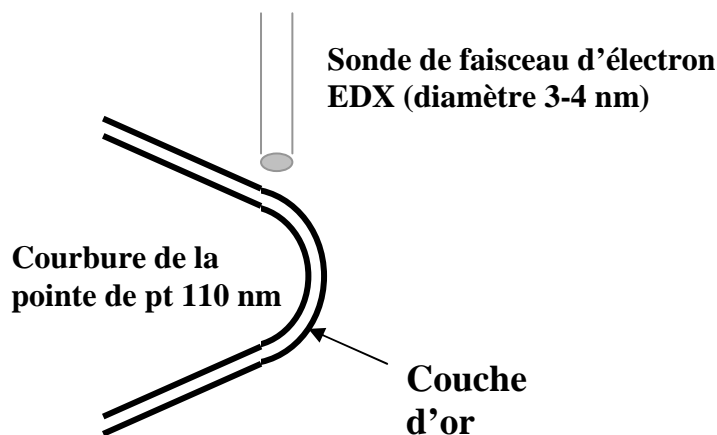


Figure 19 : Schéma simplifié représentant la sonde d'électrons incident du microanalyseur EDX et de l'extrémité de la pointe de platine recouverte d'une couche d'or .

Le fait que seul l'or est détecté dans le spectre EDX pris après la lithographie conduit à penser que l'extrémité de la pointe est maintenant composée d'or pur. Il y a donc eu transfert d'or des flancs de la pointe vers son apex. Ce transfert se produit lors de l'application des impulsions de tension durant lithographie. Cette observation tend à confirmer le rôle de la diffusion dans le mécanisme de dépôt.

Pour confirmer l'hypothèse du transfert de matière durant la lithographie, nous avons étudié la transformation de la pointe du STM durant le procédé de dépôt lors d'un grand nombre d'impulsions de tension (100) de forte amplitude (-10 V). La forte amplitude des impulsions doit favoriser la diffusion des atomes d'or sous champ. La figure 20 montre l'apex de la pointe après dépôt dans ces conditions expérimentales extrêmes après application de 10 impulsions.

Les diamètres des grains sont de l'ordre de 200 à 300 nm et leur formation ne peut être expliquée que par une augmentation substantielle de la température à l'extrémité de la pointe durant le transfert des atomes. Cette élévation locale de température est due à la forte augmentation du courant pointe-échantillon qui passe de la gamme 500 pA à quelques microampères. Pour un rayon de dépôt d'environ 10 nm de diamètre, la densité de courant pendant les impulsions est donc de l'ordre de 10^6 A/cm².

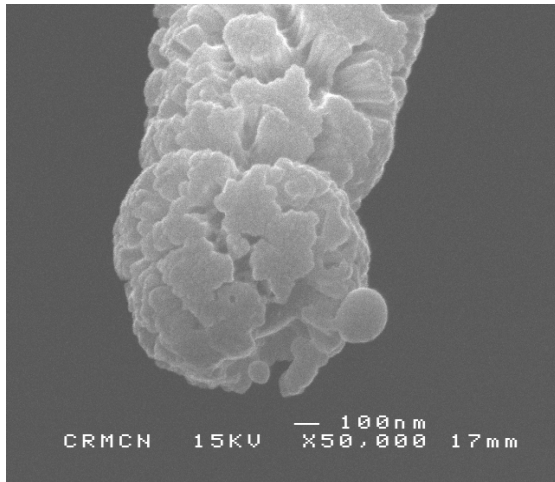


Figure 20 : Analyse MEB de la morphologie de l'extrémité de la pointe de platine recouverte d'une fine couche d'or, observé juste après l'application d'une série de 10 impulsions de tension à forte amplitude (-10V).

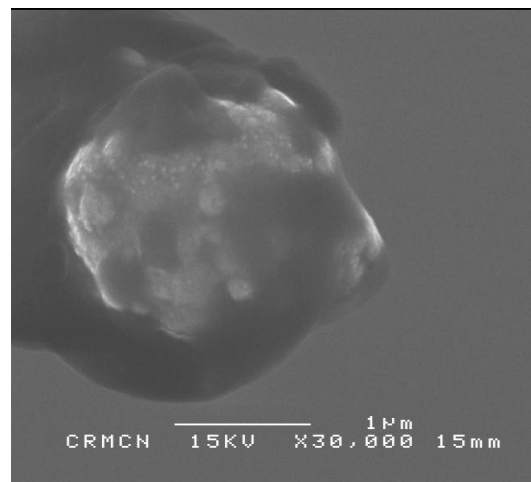


Figure 21 :Analyse MEB de la morphologie de l'extrémité de la pointe de platine recouverte d'une fine couche d'or, observé juste après l'application d'une série de 100 impulsions de tension à forte amplitude (-10V).

Après application de 100 impulsions de -10V, nous pouvons clairement observer la formation d'une boule d'or très volumineuse à l'extrémité de la pointe, et les spectres EDX obtenus lors de l'analyse sont identiques en tout point de l'apex à celui obtenu en figure 18 (b).

La réaction de dépôt se produit au-delà d'un certain seuil de tension qui dépend de la nature de la pointe (W,Pt ou Au/Pt).

I.4.5 – Seuil de dépôt d'or

Le système pointe échantillon peut être considéré comme une jonction métal isolant semi-conducteur et la tension réelle entre la pointe et l'échantillon dépend du travail de sortie du métal utilisé pour la pointe, du type et du niveau de dopage de l'échantillon⁵¹. La tension réelle au seuil de dépôt entre un échantillon de type N dopé à $4.10^{13} \text{ cm}^{-3}$ et la pointe métallique est donnée dans le tableau I dans le cas des pointes en or, pointes en platine et pointes en tungstène. Cette tension réelle au seuil de dépôt est calculé pour un système pointe échantillon que l'on considère comme une jonction métal isolant métal, l'échantillon métallique n'ayant pas de courbure de bande, alors que les bandes d'énergie du silicium se courbent vers le haut créant un potentiel de surface existant même en absence de polarisation extérieur, qui va s'ajouter à la tension réelle au seuil. L'énergie de cohésion de ces métaux est aussi indiquée. Bien que l'or et le platine aient des énergies de cohésion très différentes, la tension de seuil pour le dépôt est quasiment la même pour les pointes en platine et les pointes en platine recouverte d'or. Aussi, l'énergie de cohésion n'est-elle pas un critère pertinent pour expliquer les différences de tensions seuil.

	Travail de sortie du métal (eV) [52]	Tension de seuil obtenu expérimentalement (V)	Tension pointe-échantillon réelle au seuil(V)	Energie de cohésion à 0 K (eV) [53]	Module élastique (Gpa) [52]
Pointe de platine recouverte d'or sur du Si type N dopé à $4.10^{13} \text{ cm}^{-3}$	5.1	-4.0	-3.16	3.81	Platine 168 Or 78
Pointe de platine sur du Si type N dopé à $4.10^{13} \text{ cm}^{-3}$	5.6	-4.5	-3.26	5.84	168
Pointe de tungstène sur du Si type N dopé à $4.10^{13} \text{ cm}^{-3}$	4.6	-7.2	-7.0	8.90	406

Tableau I : Tension de seuil réelle du système pointe-échantillon pour observer le transfert d'atomes de la pointe vers l'échantillon pour différentes pointes.

I.4.6–Dépôts avec une pointe de tungstène recouverte d'or

Des expériences identiques ont été effectuées en utilisant des pointes de tungstène à la place des pointes de platine. La figure 22 (a) montre la morphologie d'une pointe typique de tungstène. Les pointes de tungstène sont très pointues et des rayons de courbure typiquement de 50 nm sont généralement obtenus. La figure 22 (b) montre une pointe de tungstène recouverte d'une couche d'or déposée dans les mêmes conditions que dans le cas des pointes de platines. La couche d'or est discontinue, l'or et le tungstène sont tout deux détectés sur le spectre EDX (fig. 22 (c)).

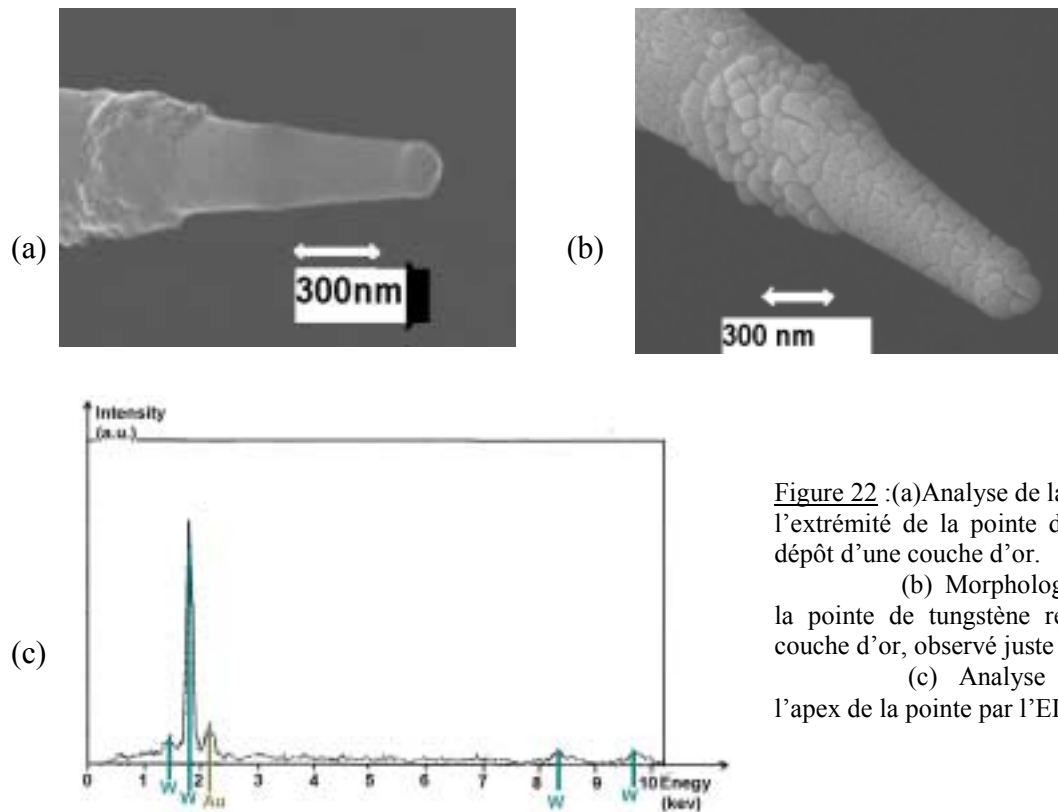


Figure 22 : (a) Analyse de la morphologie de l'extrémité de la pointe de tungstène avant le dépôt d'une couche d'or.

(b) Morphologie de l'extrémité de la pointe de tungstène recouverte d'une fine couche d'or, observé juste avant la lithographie.

(c) Analyse chimique EDX de l'apex de la pointe par l'EDX.

La présence d'une couche d'or a fait décroître la tension de seuil de formation de dépôts de $-7,2$ V à $-4,2$ V, dûe au changement de travail de sortie lié au changement du métal (l'or à la place du tungstène). Cependant, il n'a pas été possible d'effectuer des lignes de dépôts continus avec une telle pointe comme on peut le voir sur la figure 23. Les dépôts ne sont pas très bien contrôlés et la réaction est stoppée de temps en temps, durant le balayage de la pointe sur la surface

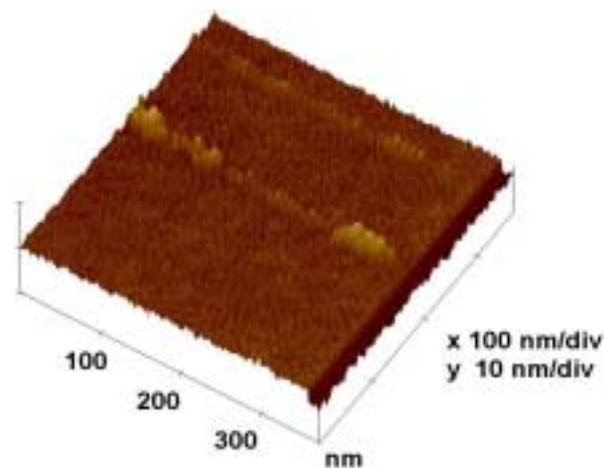


Figure 23 : Image STM d'une ligne d'or déposé par lithographie, en utilisant une pointe de tungstène recouverte d'or. Les conditions expérimentales sont : $V_{im} = -1,5$ V, $I_{im} = 500$ pA, $t_{impulsion} = 50$ μ s, $V_{litho} = -4,2$ V, $N_{impulsion} = 50$ impulsions par point.

Sur la figure 24, on peut voir le spectre EDX de la pointe de tungstène juste après le procédé de lithographie. Contrairement au cas du platine, la signature du tungstène est encore

fortement présente sur le spectre également après lithographie. Ce qui veut dire que contrairement au cas du platine, la diffusion de l'or le long de la pointe de tungstène n'a pas permis de recouvrir complètement la pointe et de former un apex d'or pur.

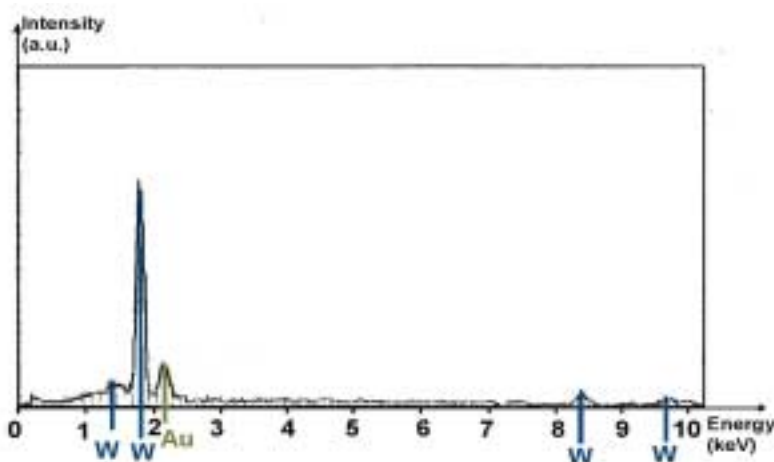


Figure 24 : Analyse EDX de l'apex de la pointe de tungstène recouverte d'or après l'expérience de lithographie.

I.4.7–Discussion et mécanismes

Le contact pointe-échantillon pendant l'impulsion de tension ne peut être expliqué que par l'élongation de la pointe. Celle-ci peut avoir deux origines. La première est de considérer le système pointe-échantillon comme un condensateur dont les deux armatures s'attirent durant l'application des impulsions de tension. Assimilant le système pointe-échantillon à une sphère conductrice en regard d'un plan infini, la valeur de la force à l'extrémité de la pointe est d'environ $2 \cdot 10^{-10}$ N quand une impulsion en tension de 1 V est appliquée sur l'échantillon. Cette valeur correspond à une contrainte de 13 kPa et une élongation relative de $7,8 \cdot 10^{-8}$ (module d'élasticité du platine : 168 GPa). Considérons une longueur de pointe de 3 mm, l'élongation de la pointe est de l'ordre de 0,24 nm quand une impulsion de 1 V est appliquée sur l'échantillon. A la tension de seuil de -4,2 V, correspondant à une tension réelle pointe-échantillon de -3,2 V (tableau I), l'allongement de la pointe est donc de 0,75 nm, de l'ordre de grandeur de la distance initiale pointe-échantillon durant la phase d'imagerie du substrat.

Ce mode d'élongation correspond à un mouvement collectif des atomes et dans une première approximation, le temps nécessaire pour allonger la pointe correspond au temps nécessaire pour que le son se propage le long de la pointe, c'est à dire 1 μ s (vitesse du son dans le platine est de 3000 m s⁻¹). Ce temps est inférieur à la durée de l'impulsion en tension utilisé dans le procédé de lithographie et donc la pointe dispose du temps nécessaire pour s'allonger pendant l'impulsion. L'élongation de la pointe par force électrostatique pourrait expliquer le contact pointe-surface.

Dans cette hypothèse, la tension de seuil des différentes pointes métalliques devrait varier dans le même rapport que leurs modules élastiques. Les expériences réalisées en utilisant le tungstène et le platine semblent confirmer l'hypothèse d'une élongation mécanique

due à la force électrostatique entre la pointe et l'échantillon (tableau I). Ce mécanisme peut également expliquer que les seuils obtenus avec les pointes en platine nu et les pointes en platines recouvertes d'or soient voisins, puisque dans les deux cas, le module d'Young à considérer est celui du platine. Cependant, dans ce dernier cas, il a été observé que le seuil de tension pour obtenir un dépôt diminuait légèrement (de 0,1 à 0,2 V) lorsque les pointes de platine étaient recouvertes d'or. En conséquence, si l'élongation de pointe due à la force électrostatique entre l'échantillon et la pointe doit être invoquée pendant les impulsions de tension, elle ne peut en aucun cas être la seule étape du mécanisme de dépôt et un autre processus doit être imaginé.

Un autre mécanisme possible pour expliquer le contact établi entre la pointe et l'échantillon est basé sur le remplissage de l'intervalle très étroit pointe-échantillon avec des atomes métalliques, lesquels diffuseraient le long de la partie latérale de la pointe vers son apex. Cette diffusion serait accentuée par le fort champ électrique entre la pointe et l'échantillon⁵⁴. L'autodiffusion des atomes sur une surface est activée thermiquement. Le coefficient autodiffusion peut donc s'exprimer comme une fonction de la température T :

$$D = D_0 \exp(-E / K_b T) \quad [1]$$

Où K_b est la constante de Boltzmann, T la température, E l'énergie d'activation et D_0 le facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence.

	D_0 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	E (eV)	D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
Pt	10^{-3}	0.46	2.10^{-11} [80 K ; 260 K]
W	10^{-3}	0.78	8.10^{-17} [260 K ; 330 K]
Au	$2,5.10^{-3}$	0.69	$2.6 \cdot 10^{-15}$ [250 K ; 330 K]

Tableau II : Coefficient d'autodiffusion du platine, du tungstène et de l'or.

Le tableau II donne les valeurs des coefficients d'auto- diffusion du tungstène, du platine et de l'or⁵⁵.

La diffusion de surface avait été invoquée pour expliquer la formation du pontage pour entrer en contact avec la surface⁵⁶. Avant établissement du contact, le courant pointe-échantillon reste dans la gamme du nano-ampère (valeur typique du courant de consigne pendant la phase d'imagerie par STM) et en conséquence, l'extrémité de la pointe reste à la température de la chambre STM, c'est-à-dire, la température ambiante. Dans le cas du platine, les valeurs de D_0 et de E sont $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ et 0,46 eV, à basse température (dans la gamme de 100 à 200 K). L'extrapolation de la relation [1], donne un coefficient d'autodiffusion de $2.10^{-11} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ à température ambiante. Durant les impulsions de tensions de 50 μ s, la longueur de diffusion des atomes d'or est de 0,3 nm. Cette distance est ainsi de l'ordre de la distance pointe-échantillon dans nos conditions expérimentales de polarisation de l'échantillon. En conséquence, les impulsions de tension sont assez longues pour permettre une diffusion d'atomes de platine vers la surface du substrat, cependant, dans le cas de l'or, le remplissage du gap pointe-échantillon ne peut pas être expliqué par un processus de diffusion contrôlée due à un très faible coefficient de diffusion de l'or.

Dans le cas du tungstène, le problème est encore plus critique car le coefficient de diffusion est cette fois bien trop faible pour permettre aux atomes d'atteindre la surface de l'échantillon, et conduire à un contact pointe-échantillon. Il faut noter que le fort champ électrique entre la pointe et l'échantillon n'a pas été pris en compte pour le calcul des coefficients de diffusion.

Bien que seul le mécanisme de diffusion d'atomes le long des parois latérales de la pointe puisse expliquer le renouvellement perpétuel de l'apex de la pointe, ainsi que l'accumulation d'or à l'extrémité de la pointe, ce phénomène ne peut être significatif qu'à haute température, c'est à dire lorsque la pointe est parcourue par une forte densité de courant. Ceci n'est vrai que lorsque le contact pointe-échantillon est établi. Le procédé de transfert d'atomes de la pointe vers la surface semble faire appel à un mécanisme en sept étapes (figure 25):

- Elongation de la pointe due à la force électrostatique
- Augmentation de la densité de courant et donc de la température de la pointe
- Diffusion des atomes le long de la pointe vers l'apex
- Etablissement d'un pontage pointe-surface en phase liquide
- Retrait de la pointe par la boucle de régulation du STM pour retrouver le courant de consigne
- Etirement et cassure du pontage
- Solidification de la goutte de métal liquide laissée sur la surface

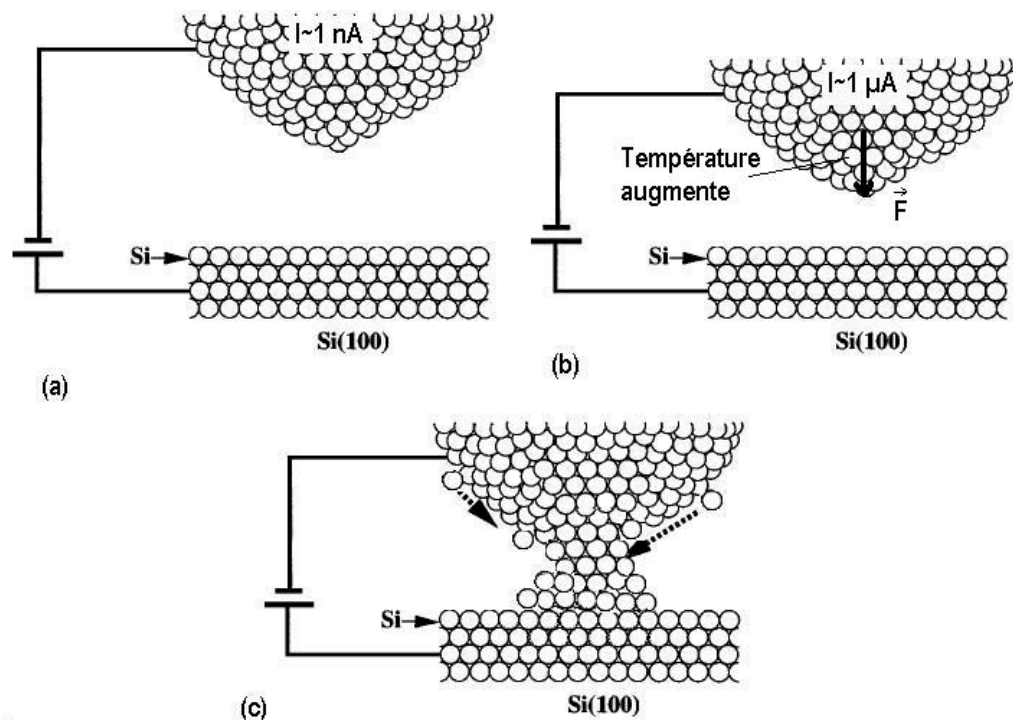


Figure 25 : Mécanisme de diffusion d'atomes de la pointe vers la surface

On a vu précédemment que la diffusion de l'or le long de la pointe de tungstène n'a pas permis de recouvrir complètement la pointe et de former un apex d'or pur. Ceci peut s'expliquer par une différence entre le coefficient de diffusion des atomes d'or sur les surfaces

de platine et de tungstène. En fait, la diffusion des atomes métalliques sur la surface d'un autre métal est favorisée si le point de fusion des deux métaux est du même ordre de grandeur. Les points de fusion de l'or, du platine, et du tungstène sont, respectivement, 1063° C, 1769° C, et 3410° C, et ainsi la diffusion des atomes d'or sur la surface de platine doit être plus favorable que sur la surface de tungstène. Ceci peut expliquer l'irrégularité et la non reproductibilité des dépôts réalisés avec des pointes de tungstène recouvertes d'or. Le dépôt se réalise donc par cassure du pontage liquide entre la pointe et la surface. La quantité de matière laissée dépend alors des propriétés de mouillage de la surface de silicium vis-à-vis du métal utilisé par la pointe. L'application d'une deuxième impulsion de tension ne fait jamais que reformer le pontage liquide avec la surface, provoquant le retrait de la pointe et la goutte d'or laissée sur la surface a le même volume que le dépôt formé lors de la première impulsion. Le volume déposé dépend ainsi très peu du nombre d'impulsions, ce qui a été observé expérimentalement.

Le phénomène de diffusion des atomes d'or le long des parois latérales des pointes intervient nécessairement pour expliquer la formation d'un apex d'or pur en extrémité de pointe. Ce phénomène est très important car il permet le renouvellement permanent de l'extrémité de la pointe, ce qui assure la reproductibilité du procédé.

I.5 – Conclusion

Les résultats obtenus lors des dépôts de plots métallique par STM montre que cette technique permet de fabriquer des structures dont la taille et le couplage de l'une à l'autre sont compatibles avec les exigences imposées par le fonctionnement à température ambiante des dispositifs basés sur le phénomène de Blocage de Coulomb^{57,58}.

L'écriture directe de motifs nanométriques d'or peut être réalisée sur des surfaces de silicium par diffusion sous champ électrique à partir d'une pointe de STM de platine recouverte d'une couche d'or. Le transfert d'atomes de la pointe vers l'échantillon a lieu quand des impulsions de tension d'amplitude supérieure à la tension de seuil de - 4 V sont appliquées à l'échantillon. Le procédé de fabrication de la pointe est facile à contrôler et des nanoplots d'or pur (comme le montre l'analyse EDX effectuée sur des dépôts d'or plus large) de 10 à 15 nm de diamètre peuvent être fabriqués de manière reproductible sur des surface de silicium.

Le mécanisme du procédé de dépôt implique une étape de formation d'un contact pointe-échantillon dû à l'élongation de la pointe sous un fort champ électrique entre la pointe et l'échantillon. Aussitôt que le contact pointe-échantillon a été établi, la densité de courant augmente de plusieurs ordres de grandeur, ce qui conduit à une augmentation substantielle de la température locale à l'extrémité de la pointe et ainsi à la formation d'un nano-pontage en phase liquide entre la pointe et l'échantillon. En conséquence, bien que le procédé soit réalisé sur un échantillon à température ambiante, les plots d'or sont déposés par diffusion sous champ d'atomes d'or, en phase liquide.

La morphologie des dépôts est fortement influencée par les propriétés de mouillage de l'or, par rapport à l'échantillon et par rapport à la pointe (Pt ou W). Ceci explique pourquoi, les pointes en tungstène recouvertes par une couche d'or d'épaisseur équivalente à celle déposée sur les pointes en platine, n'ont pas permis de déposer des lignes d'or continues. Ceci est dû au plus faible mouillage de l'or sur le tungstène que sur le platine.

Cette technique peut être étendue au dépôt de nano-objets constitués d'autres métaux évaporés ou pulvérisés sur la pointe STM. Les conditions de succès dans le dépôt de motifs continus dépendent d'un bon mouillage de la pointe, par le métal qui la recouvre.

I.6 – Références bibliographiques

- ¹ H. J. Mamin, P. H. Guethner and D. Rugar, Phys. Rev. Lett. **65**(10), 2418 (1990).
- ² G. S. Hsiao and R. M. Penner, J. Kingsley, Appl. Phys. Lett. **64**, 1350, (1994).
- ³ D. Fujita, Q. D. Jiang, Z. C. Dong, H. Y. Sheng, and H. Nejoh, Nanotechnology **8**, A10 (1997).
- ⁴ S. E. McBride et G. C. Westel, Appl. Phys. Lett., **59**, 3056 (1991).
- ⁵ J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, and J; Bennett, Appl. Phys. Lett. **56**, 2001 (1990).
- ⁶ E. S. Snow, P. M. Campbell, and P. J. McMarr, Appl. Phys. Lett. **63**, 749 (1993).
- ⁷ P. M. Campbell, E. S. Snow, and P. J. McMarr, Appl. Phys. Lett. **66**, 1388 (1995).
- ⁸ Ph. Avouris, T. Hertel, and R. Martel, Appl. Phys. Lett. **71**, 285 (1997).
- ⁹ B. Legrand and D. Stievenard, Appl. Phys. Lett. **74**, 4049 (1999).
- ¹⁰ N. Clément, D. Tonneau, H. Dallaporta, V. Bouchiat, D. Fraboulet, D. Mariole, J. Gautier, and V. Safarov, Physica E (Amsterdam) **13**, 999 (2002).
- ¹¹ N. Clément, A. Francinelli, D. Tonneau, H. Dallaporta, F. Jandard, D. Fraboulet, J. Gautier, and V. Safarov, Appl. Phys. Lett. **82**, 1727 (2003).
- ¹² N. Clément, D. Tonneau, B. Gely, H. Dallaporta, V. Safarov and J. Gautier, J. Vac. Sci; Technol. B **16**, 2348 (2003).

-
- ¹³ F. Marchi, V. bouchiat, H. Dallaporta, V. Safarov, and D. Tonneau, J. Vac. Sci; Technol. B **16**, 2952 (1998).
- ¹⁴ C. S. Chang, W. B. Su, and T. T. Tsong, Phys. Rev. Lett. **72**, 574 (1994).
- ¹⁵ K. Bessho and S. Hashimoto, Appl. Phys. Lett. **65**, 17 (1994).
- ¹⁶ G. I. Taylor, Proc. R. Soc. London A, **280**, 283 (1964)
- ¹⁷ A. Houel, D. Tonneau, N. Bonnail, H. Dallaporta, V. Safarov, J. Vac. Sci. Technol.B, **20**, 2337 (2002).
- ¹⁸ D. H. Huang, T. Nakayama and M. Aono, Appl. Phys. Lett. **73(23)**, 3360 (1998).
- ¹⁹ H. Abed, H. Jamgotchian, H. Dallaporta, B. Gely, P. Bindzi, D. Chatain, S. nitsche, D. Chaudonson, E. Cambril, V. Safarov, et D. Tonneau. J. Vac. Sci. Technol. B **23(4)** , 1543 (2005).
- ²⁰ M. R. Sorensen, K. W. Jacoben, et H. Jonson. Phys. Rev. Lett. **77**, 5067 (1996).
- ²¹ A. Houel, D. Tonneau, N. Bonnail, H. Dallaporta, V. Safarov, J. Vac. Sci. Technol.B, **20**, 2337 (2002).
- ²² D. H. Huang, T. Nakayama and M. Aono, Appl. Phys. Lett. **73(23)**, 3360-3362 (1998).
- ²³ S. T. Yau, X. Zeng et M. H. Nayfeh, Appl. Phys. Lett. **59**, 2457 (1991).
- ²⁴ G. S. Hsiao and R. M. Penner, J. Kingsley, Appl. Phys. Lett. **64**, 1350, (1994).
- ²⁵ D. Fujita et T. Kumakura, Appl. Phys. Lett., **82**, 2329 (2003)
- ²⁶ D. Fujita, Q. D. Jiang, and H. Nejoh, J. Vac. Sci. Technol. B **14** , 3413 (1996).
- ²⁷ G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weigel, Appl. Phys. Lett., **40**, 179, (1982).
- ²⁸ H. J. Mamin, S. Chiang, H. Birk, P. H. Guethner et D. Rugar, J. Vac. Sci. Technol B, **9**, 1398 (1991).
- ²⁹ D. M. Eigler and E. K. Schweizer, Nature (London), **344**, 524 (1990).
- ³⁰ L. J. Whitman, J. A. Stroscio, R. A. Dragoset et R. J. Celotta, Science, **251**, 1206 (1991).

- ³¹ I. W. Lyo et P. Avouris, *Science*, **253**, 173 (1991).
- ³² J. A. Stroscio et D. M. Eigler, *Science*, **254**, 1319, (1991).
- ³³ Y. Kuk, "Scanning Tunneling Microscopy I", ed by H. J. Günthererodt and R. Weisendanger, **17-35**, Springer Verlag, (1994).
- ³⁴ C. Z. Cai , W. L. Wang, X. Y. Chen, Q. Q. Shu, *Mater.Phys. Mech.* **4**, 111-115 (2001).
- ³⁵ P. D. Szkutnik, A. Piednoir, A. Ronda, F. Marchi, D. Tonneau, H. Dallaporta, M. Hanbücken, *Applied Surface Science* **164**, 169-174, (2000).
- ³⁶ L. Libioulle , Y. Houbion, J. M. Gilles, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 97, (1995).
- ³⁷ L. Libioulle, Y. Houbion, J.M. Gilles, *Rev. Sci. Instrum.* **66(1)**, 97-100 (1995).
- ³⁸ "Proximal Probes Induced Chemical Processing For Nanodevice Elaboration"
D. Tonneau, N. Clément, A. Houel, N. Bonnail, H. Dallaporta, V. Safarov
'Chemical Physics of Thin Film Deposition Processes for Micro- and Nano-Technologies'
Ed. by Y. Pauleau, NATO Science Series, Mathematics, Physics and Chemistry, vol. **55**,
255 (2002).
- ³⁹ A. Houel, D. Tonneau, N. Bonnail, H. Dallaporta, V. Safarov, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **20**, 2337 (2002).
- ⁴⁰ D. H. Huang, T. Nakayama and M. Aono, *Appl. Phys. Lett.* **73(23)**, 3360 (1998).
- ⁴¹ H. J. Mamin, P. H. Guethner and D. Rugar, *Phys. Rev. Lett.* **65(10)**, 2418 (1990).
- ⁴² D. H. Huang, T. Nakayama and M. Aono, *Appl. Phys. Lett.* **73(23)**, 3360 (1998).
- ⁴³ R. G. Craig, F. A. Peyton et D. W. Johnson, *J. Dent. Res.*, **40(5)**, 936 (1961).
- ⁴⁴ CRC Handbook of Chemistry and physics, 75th ed., edited by D. R. Lide (CRC Press, Boca Raton, FL, 1995).
- ⁴⁵ Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology, **122**, NOYES PUBLICATIONS.
- ⁴⁶ Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari and V. A. Burrows, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7(3)**, 2104-2109 (1989).

-
- ⁴⁷ A. Houel, D. Tonneau, N. Bonnail, H. Dallaporta, and V. safarov, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 2337 (2002).
- ⁴⁸ Y. Kuk, "Scanning Tunneling Microscopy I", ed by H. J. Günthererodt and R. Weisendanger, **17-35**, Springer Verlag, (1994).
- ⁴⁹ A. Houel, D. Tonneau, N. Bonnail, H. Dallaporta, and V. safarov, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 2337 (2002).
- ⁵⁰ S. Pongratz and A. Zoller, J. Vac. Sci. Technol. A **10(4)**, 1897,1904 (1992).
- ⁵¹ A. Houel, D. Tonneau, N. Bonnail, H. Dallaporta, and V. safarov, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 2337 (2002).
- ⁵² CRC Handbook of Chemistry and physics, 75th ed., edited by D. R. Lide (CRC Press, Boca Raton, FL, 1995).
- ⁵³ C. Kittel, Introduction to Solid States Physics. 7th ed. (Wiley, New York, 1996).
- ⁵⁴ E. V. Klimenko et A. G. Noumovets, Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) Sov. Phys. Solid State **13**, 25 (1971).
- ⁵⁵ E. G. Bauer et C. E. Allen, Prog. Surf. Sci. **49**, 265 (1995).
- ⁵⁶ L. Kuipers, M. S. Hoogeman, et J. W. M. Frenken, Surf. Sci. **340**, 231 (1995).
- ⁵⁷ H. Grabert et M. H. Dévoret, Single Charge Tunneling, Nato ASI Series, Plenum Press, **294**, 1 (1992).
- ⁵⁸ D. D. Averin et K. K. Likharev, Mesoscopic Phenomena in Solids, (B. Altshuler ed.) Elsevier, Amsterdam, (1991).

CHAPITRE II- CONNEXION D'ELECTRODES RAPPROCHEES PAR DES NANOFILS D'OR	39
II. 1– INTRODUCTION	39
II. 2– PREMIERE GENERATION D'ECHANTILLONS SUPPORTS DE LITHOGRAPHIE FIELD INDUCED DEPOSITION (FID)	39
<i>II.2.1 – Description des motifs</i>	39
<i>II.2.2 – Préparation des motifs</i>	40
<i>II.2.3 – Mesure électrique sur substrat</i>	41
<i>II.2.4 – Tentatives de connexion par dépôt d'or</i>	41
II.3 – DEUXIEME GENERATION D'ECHANTILLONS SUPPORTS DE LITHOGRAPHIE FID	43
<i>II.3.1 – Description des motifs</i>	43
<i>II.3.2 – Préparation des motifs</i>	44
<i>II.3.3 – Tentatives de connexion par dépôt d'or sur les motifs</i>	44
II.4– CONCLUSION	46

CHAPITRE II- CONNEXION D'ELECTRODES RAPPROCHEES PAR DES NANOFILS D'OR

II. 1– Introduction

L'adressage des nano-objets demeure aujourd'hui un verrou technologique empêchant leur intégration dans un système. En effet cette opération nécessite une étape de lithographie extrême sous la barre des 30 nm. Une des techniques candidates pour cette nouvelle application est la lithographie par STM. En effet, cette technique offre la possibilité d'imager la surface tout en effectuant des dépôts de taille nanométrique et de géométrie contrôlée par procédé de lithographie de nano-objets sur des surfaces de manière assez reproductible, tels que des plots d'InAs¹, de cuivre², de platine³, et d'or⁴.

Une fois le procédé d'écriture de nanolignes d'or maîtrisé, nous avons essayé d'effectuer des caractérisations électriques de ces nanofils. Pour cette étape, les nanofils doivent être connectés à des motifs métalliques de taille micronique permettant la prise de contact électrique⁵. Ces motifs sont pré-déposés sur la surface en utilisant les techniques classiques de lithographie et de dépôts utilisées en microélectronique. L'utilisation du STM exige de travailler sur des surfaces conductrices. La caractérisation électrique des nanolignes exige de les réaliser sur surface isolante. Un moyen de satisfaire à ces deux exigences et de travailler sur surface de silicium. A température ambiante, le silicium est conducteur. On peut donc réaliser l'étape de lithographie par STM. A basse température, il est isolant et permettra d'effectuer des mesures électriques.

II. 2– Première génération d'échantillons supports de lithographie Field Induced Deposition (FID)

II.2.1 – Description des motifs

Afin de permettre l'isolation électrique du substrat à basse température et de conserver nos conditions expérimentales, nous avons utilisé un substrat Si(100) de type N (10^{16} cm^{-3}). Les électrodes rapprochées sont réalisées en Au avec une couche d'accrochage de chrome. Les motifs ont été réalisés, au LPN (Laboratoire de Photonique et de Nanostructures) à Paris, par lithographie électronique suivie d'un procédé classique de dépôt par évaporation et enfin d'une étape de lift-off. Les motifs consistent en quatre plots de contact de $100 \times 100 \mu\text{m}$ déposés en carré desquels partent des lignes de contact convergeant vers le centre de la puce. La distance entre les extrémités des doigts d'interconnexion est de $0,5 \mu\text{m}$.

L'idée est de connecter deux lignes de contact opposées par lithographie STM. Les deux autres lignes pourront servir de grilles latérales :

Ces échantillons ont été contrôlés par AFM et sont présentés sur les figures 1 (a) et (b).

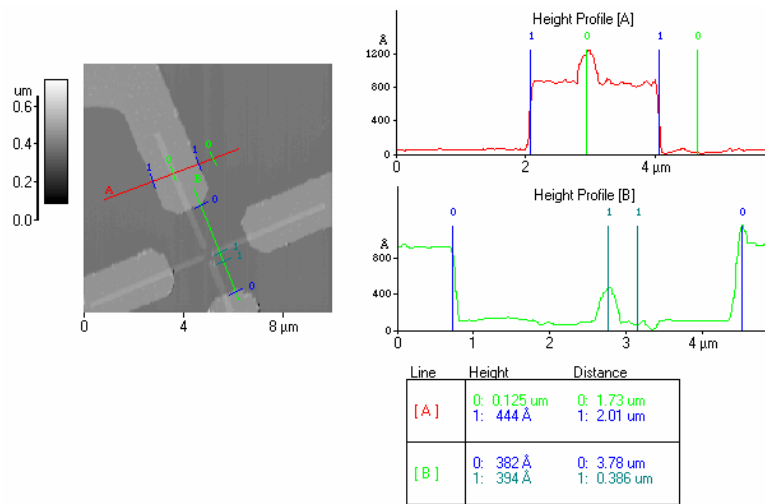


Figure 1 (a): Motif de test de type A, électrode Au sur Si(100) de type N (10^{16} cm^{-3}).

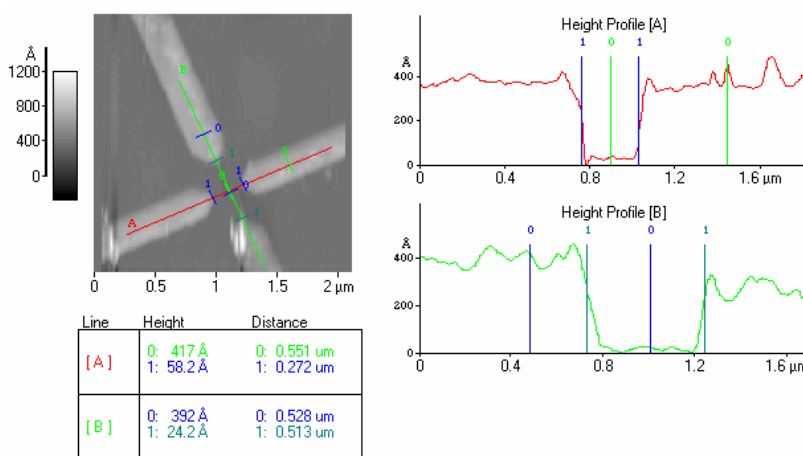


Figure 1 (b): Zoom au centre du motif de test de type A, électrode Au sur Si(100) de type N (10^{16} cm^{-3}).

II.2.2 – Préparation des motifs

Les motifs d'Au pré-déposés sur le Si(100) ne supportent pas le bain $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1/3:1/3:1/3) et cela même dans une solution à température ambiante. Des « piquages » sur le bord des lignes provenant d'une attaque chimique de la couche d'accrochage de chrome ont été observés et un décollement quasi systématique des pistes d'or durant la phase d'imagerie a empêché tout travail de lithographie.

La préparation de surface pour ces échantillons ayant donné les meilleurs résultats est la suivante :

Passage aux ultra-sons dans un bain eau dé ionisée pendant 15s, attaque dans une solution HF (2% HF dans H_2O dé ionisée) d'une durée de 1-3s, rinçage à la pipette d'eau dé ionisée et enfin séchage à l'aide d'un flux d'azote sec.

Ce traitement permet obtenir des surfaces de silicium de qualité convenable pour être imagées par STM.

II.2.3 – Mesure électrique sur substrat

La première étape a été la caractérisation de ces structures de test déposées sur substrat de silicium. Des mesures I(V) ont été réalisées à température ambiante, (figure 2). Le substrat de silicium dopé 10^{16} cm^{-3} est conducteur et le contact Chrome/Silicium est ohmique. La caractéristique électrique est donc linéaire. Des caractéristiques courant-tension ont été réalisées à basse température pour déterminer à quelle température le substrat silicium devient isolant. Ces différentes mesures ont été réalisées à l'aide d'un banc de mesure électrique permettant de travailler à température variable de l'ambiante à la température de 20 K. Sous une température de 30 K, le courant dans l'échantillon est inférieur à la limite de détection du banc de mesure I(V), soit 1 pA entre -0,2 V et 0,2 V (fig.3). Cette plage de tension peut donc être utilisée afin de caractériser les nanostructures lithographiées entre électrodes. Dans ces conditions de mesure, les caractéristiques en courant seront la marque des nanostructures et non celles du substrat Si(100).

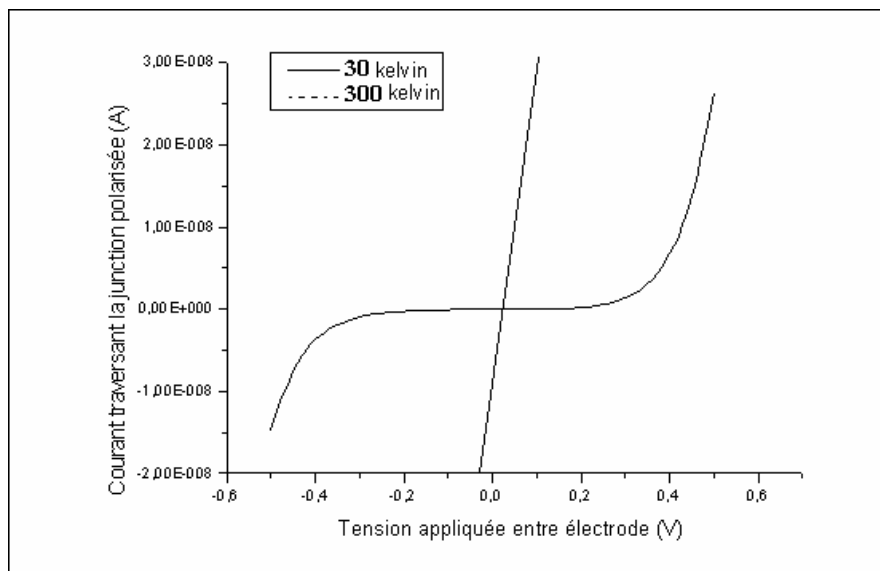


Figure 2 : Mesure I(V) effectuées sur le motif de test avant lithographie STM, à température ambiante et à 30 K. Substrat Si(100) de type N (10^{16} cm^{-3}) à une température de 30K.

II.2.4 – Tentatives de connexion par dépôt d'or

L'étape finale a été d'essayer d'effectuer des mesures électriques sur les nanofils d'or déposés par le procédé de lithographie par STM.

Des lignes d'or ont pu être déposées entre les doigts de connexion. Cependant la résolution obtenue était systématiquement supérieure à 20 nm (fig.3). Rappelons que sur substrat nu, la résolution pouvait atteindre 5 nm. Cette dégradation en résolution ne peut provenir que d'un endommagement de l'apex de la pointe pendant l'étape d'imagerie de la surface.

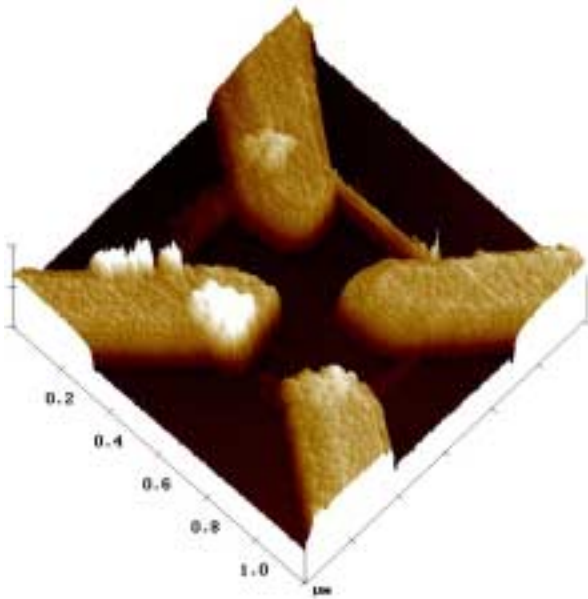


Figure 3 : Nanofil de d'or interconnecté entre deux électrodes de commande d'or sur substrat de Si(100) de type N (10^{16} cm^{-3}), largeur de l'interconnexion comprise entre 15 et 20 nm.

$V_{\text{im}} = -1,5\text{V}$, $I_{\text{im}} = 300\text{pA}$, $t_{\text{impulsion}} = 50\mu\text{s}$, $V_{\text{litho}} = -4,5\text{V}$, $N_{\text{impulsion}} = 50$ impulsions par point.

L'échantillon est d'abord imagé par le STM pour retrouver les extrémités des doigts d'interconnexion d'or. Cette opération prend aisément 20 minutes. En effet, rappelons que la résolution du microscope optique permettant de visualiser la pointe et l'échantillon est de l'ordre de 1 à 2 μm , (c'est-à-dire l'ordre de grandeur de la taille du motif central qui nous intéresse) et que la fenêtre de balayage du microscope n'est que de 5 μm . L'opération d'alignement exige donc un grand nombre d'engagements de pointe, d'imagerie, retrait de pointes pour situer la pointe aux alentours du motif puis demande un grand nombre de balayages des motifs par la pointe attendant la stabilité de la céramique piézoélectrique. La figure 4 (a) et (b) montre clairement la morphologie des motifs juste après avoir été imagés par la pointe STM, avec une direction de balayage de la pointe indiquée par la flèche blanche. Cette figure si l'on la compare avec la figure 1 (a) montre clairement que les motifs ont été endommagés par la pointe STM, seulement les motifs perpendiculaires au balayage de la pointe ont été endommagés. L'apex de la pointe a elle aussi été détruite durant l'imagerie.

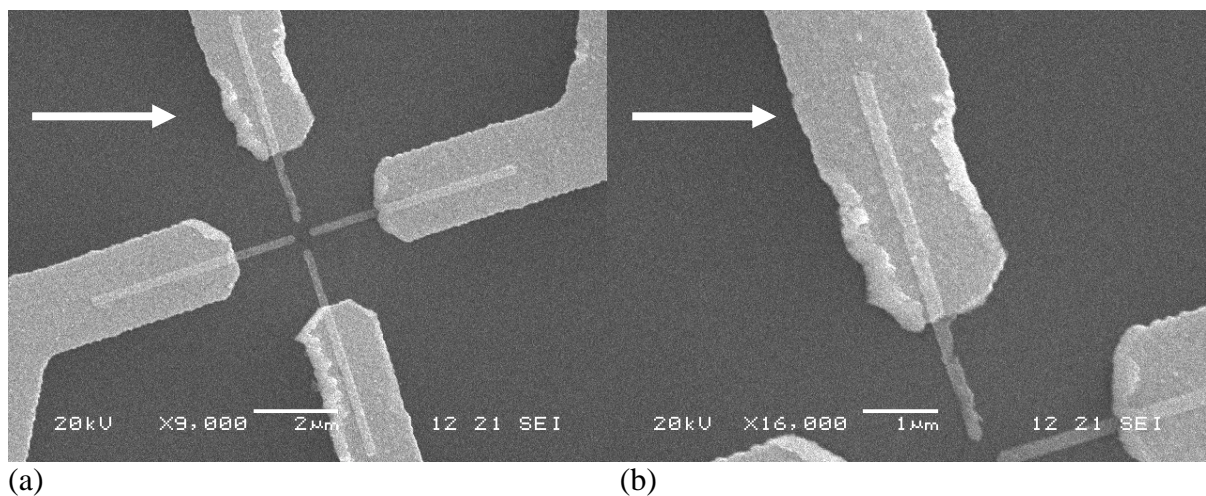


Figure 4 : Motifs de test d'or observé par MEB juste après avoir été imagé par STM. (a) Vue générale. La flèche indique la direction du balayage de la pointe STM. (b) Zoom de l'extrémité d'un contact.

Il est donc nécessaire d'améliorer cette phase de repérage d'échantillon. La première possibilité est de diminuer la vitesse de balayage de la pointe pour améliorer la précision de l'asservissement en z de la pointe. Malheureusement, le temps d'acquisition devient alors beaucoup plus long et la dérive thermique des céramiques piézoélectriques, empêche d'obtenir une image du motif.

La seconde possibilité est d'utiliser un autre motif de test, qui puisse être repéré à l'aide du microscope optique avec une précision suffisante pour assurer l'engagement de la pointe au bon endroit à la première tentative.

II.3 – Deuxième génération d'échantillons supports de lithographie FID

La deuxième génération de substrat a été réalisé sur du Si(100) de type N (10^{12} cm^{-3}), substrat encore moins dopé que le précédent de manière à essayer d'augmenter la plage de tension disponible pour caractériser les nanostructures (fig.2)

II.3.1 – Description des motifs

Pour éloigner les électrodes de commande de la pointe lors du balayage de la surface pour rechercher les doigts d'or, des motifs consistant en deux plots de contact de $100 \times 100 \mu\text{m}$ et 500 nm de hauteur desquels partent deux lignes de contact de $3,5 \mu\text{m}$ de large et 15 nm de hauteur et convergeant vers le centre de la puce. L'extrémité de chaque ligne se divise en 7 doigts de 100 nm de large. Le motif est en forme de deux peignes intercalés (fig. 5). La distance entre les extrémités des doigts d'interconnexion est de 120 nm. Cet échantillon est décrit par les images MEB et STM présentées sur les figures 5 (a) et (b)

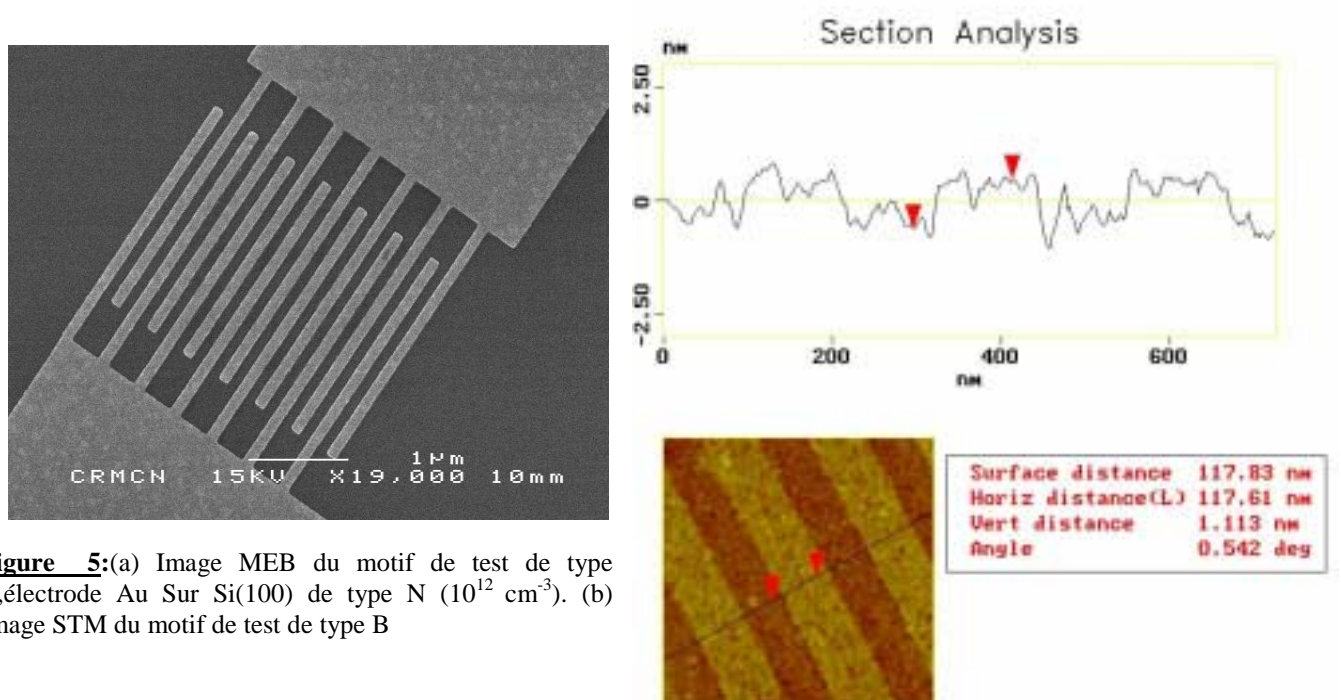


Figure 5:(a) Image MEB du motif de test de type B, électrode Au Sur Si(100) de type N (10^{12} cm^{-3}). (b) Image STM du motif de test de type B

II.3.2 – Préparation des motifs

La préparation des motifs est exactement la même que celle présenté dans le paragraphe II.2.2.

II.3.3 – Tentatives de connexion par dépôt d'or sur les motifs

Nous avons sélectionné ces images montrant des lignes d'or tracées par lithographie STM entre les «dents» d'or des peignes intercalés des échantillons (fig. 6). La largeur des lignes est de 21 nm (fig 5.(b)).

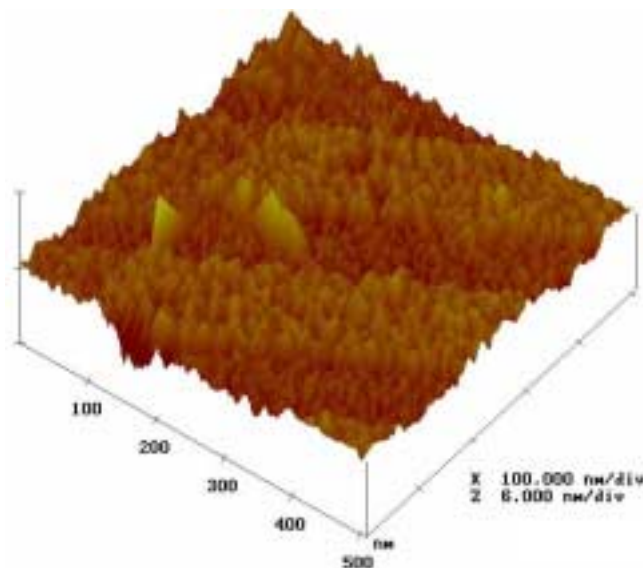


Figure 6 : Nanoligne d'or interconnecté entre deux électrodes de commande d'or sur substrat de Si(100) de type N (10^{12} cm^{-3}), largeur de l'interconnexion comprise entre 20 nm et 25 nm.

$V_{\text{im}} = -1,5\text{V}$, $I_{\text{im}} = 300\text{pA}$, $t_{\text{impulsion}} = 50\mu\text{s}$, $V_{\text{litho}} = -4,2\text{V}$, $N_{\text{impulsion}} = 50$ impulsions par point.

Sur les images STM de la figure 7, nous voyons que la largeur des lignes d'or varie entre 20 nm et 25 nm.

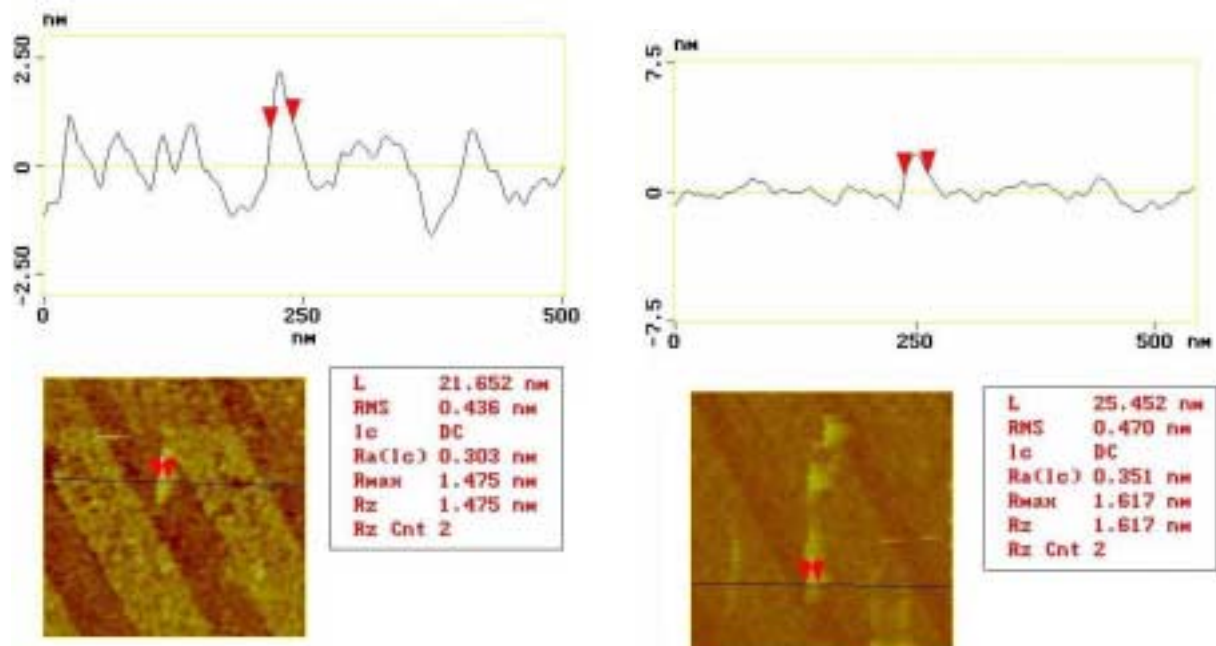


Figure 7 : Cross section de deux motifs A montrant la largeur des connexions d'or entre les contacts d'or. (a) $V_{\text{im}} = -1,5\text{V}$, $I_{\text{im}} = 300\text{pA}$, $t_{\text{impulsion}} = 50\mu\text{s}$, $V_{\text{litho}} = -4,2\text{V}$, $N_{\text{impulsion}} = 50$ impulsions par point. (b) $V_{\text{im}} = -1,5\text{V}$, $I_{\text{im}} = 300\text{pA}$, $t_{\text{impulsion}} = 50\mu\text{s}$, $V_{\text{litho}} = -4,4\text{V}$, $N_{\text{impulsion}} = 50$ impulsions par point.

Mais le problème majeur rencontré avec ces échantillons est le décollage des motifs de connexions d'or lors du bain HF de 2% durant un temps de 2 s (fig 8).

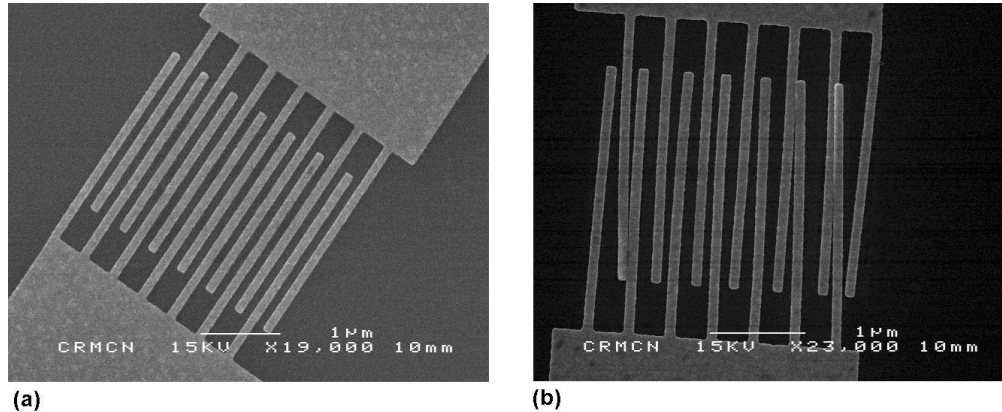


Figure 8 : (a) Echantillon **B** de Si(100) de type N (10^{12} cm^{-3}) avec motif d'or avant passivation au HF 2% (b) Echantillon **B** après passivation au HF 2% (b).

On peut voir sur l'image de la figure 8 (b) que les doigts de connexions ont été décollés et semblent être en court-circuit après avoir été trempé dans la solution HF à 2 %. Ce décollage rend difficile leur imagerie par STM car les électrodes d'or, abîmées lors du traitement HF sont complètement décollées de la surface lors du balayage de la pointe STM (fig. 9).

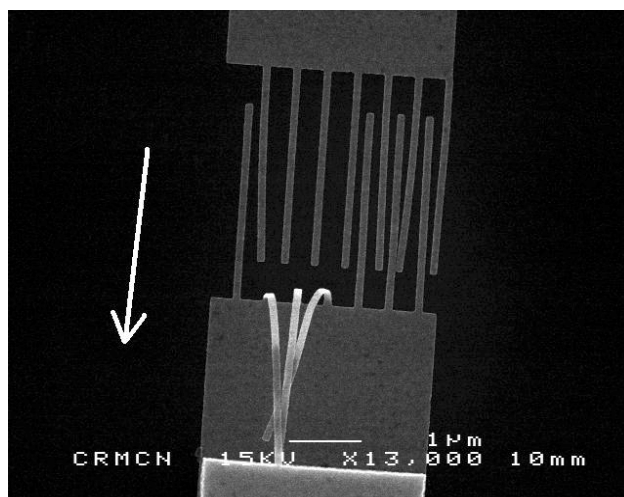


Figure 9 : Image MEB de l'échantillon **B** ayant subi un décollage des doigts d'or par la pointe STM. La flèche blanche indique la direction du balayage de la pointe STM.

De plus, ces connexions qui ont été décollées de la surface de l'échantillon, peuvent être arrachées par la pointe STM comme on peut le voir sur la figure 10. Les connexions d'or ont été accrochées par la pointe STM lors du balayage, et une fois que les connexions sont accrochées sur la pointe, l'imagerie devient impossible.

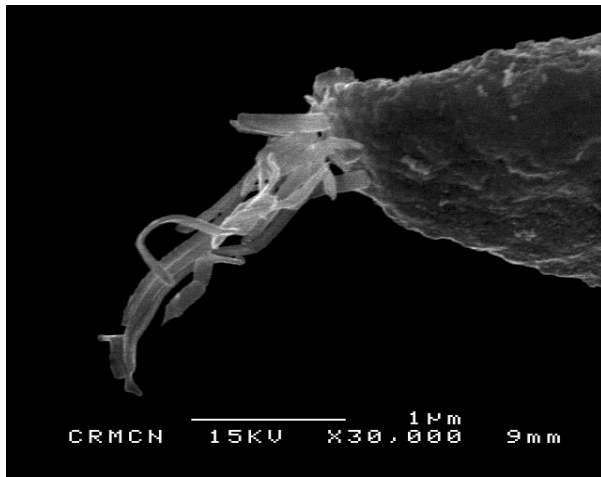


Figure 10: Image MEB des connexions d'or accrochées à la pointe STM.

II.4– Conclusion

Les différentes tentatives d'interconnexions des électrodes de commande ont révélé la difficulté de conserver la résolution de lithographie obtenue sur des surfaces Si(100) exemptes de motifs pré-lithographiés. La résolution optique comprise entre 1 et 2 μm du positionnement de la pointe lors de l'engagement sur le motif de test implique une systématique imagerie des motifs ayant une hauteur de 90nm. Le courant tunnel lors de l'imagerie de telles hauteurs ne peut être régulé de façon correcte sauf par l'utilisation de vitesses de balayage très faibles ($\approx 0,1$ Hz). Cependant, pour des raisons de dérives thermiques de la céramique piézoélectrique à laquelle est fixée la pointe, Il est inconcevable de réaliser une image toutes les heures lors de nos expérimentations. C'est pour ces raisons que des vitesses supérieures d'imagerie sont utilisées. Ces vitesses d'imagerie trop importantes, étant donné les gradients topographiques existant sur les échantillons de test, créent un contact physique entre la pointe et la surface imagée à chaque passage de motifs d'or. Ce contact modifie physiquement la pointe de façon considérable ce qui conduit à la perte de la résolution ultime.

Pour remédier à ce problème deux solutions pourront être envisagées :

- l'une d'elle consisterait à utiliser une électronique de commande avec une régulation à structures variables⁶. Ceci empêcherait toutes interactions entre la pointe STM et les motifs de test imagés.
- l'autre solution serait d'enterrer les électrodes de commande dans le substrat Si (100) afin d'assurer un relief des électrodes de test minimum voire inexistant.

II. 5– Références bibliographiques

- ¹ S. Kohmoto, H. Nakamaru, T. Ishikawa et K. Asakawa, Appl. Phys. Lett., **75**, 3488 (1999)
- ² G. S. Hsiao et R. M. Penner, Appl. Phys. Lett., **64**, 1350 (1994)
- ³ A. Houel, D. Tonneau, N. Bonnail, H. Dallaporta, and V. safarov, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 2337 (2002).
- ⁴ K. Bessho et S. Hashimoto, Appl. Phys. Lett., **65**, 2142 (1994)
- ⁵ D. Fujita, Q.D. Jiang, Z. C. Dong, H. Y. Sheng et H. Nejoh, Nanotechnology, **8**, A10 (1997)
- ⁶ N. Bonnail, D. Tonneau, H. Dallaporta, G.-A. Capolino, « Implantation d'une commande à structure variable pour un actionneur piézoélectrique associé à un microscope à effet tunnel », *Electrotechnique du futur*, EF'01, Nancy, 14 et 15 novembre 2001, PP. 407-412.

CHAPITRE III- CROISSANCE DES NANOFILS DE SILICIUM PAR CVD LASER DU SILANE	49
III.1 - INTRODUCTION	49
III.2 - LE MECANISME DE CROISSANCE VAPEUR-LIQUIDE-SOLIDE (VLS)	50
III.3 - REACTIONS CHIMIQUES INDUITES PAR LASER	52
III.4 - PROCEDURE EXPERIMENTALE	53
<i>III.4.1 - Dispositif expérimental</i>	53
<i>III.4.2 - Diamètre du faisceau, résolution</i>	54
<i>III.4.3 - Le gaz précurseur</i>	57
III.5 - PREPARATION DES DIFFERENTS SUBSTRATS	58
<i>III.5.1 - Préparation des surfaces des substrats avec des catalyseurs d'or</i>	60
III.6 - DOMAINE DE LA CROISSANCE DES NANOFILS	63
<i>III.6.1. Estimation de la température locale induite par le faisceau laser</i>	63
<i>III.6.2 -Croissance sans catalyseur</i>	68
<i>III.6.3 -Croissance des nanofils de silicium sur du Si(100) dopé $n\ 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ passivé recouvert de catalyseurs d'or déposés par pulvérisation cathodique</i>	72
<i>III.6.4- Croissance de nanofils de silicium sur simox</i>	74
<i>III.6.5 Caractérisation des nanofils de silicium</i>	78
III.7 – DISCUSSION	81
<i>III.7.1 – Mécanisme de croissance des nanofils sous LCVD</i>	81
<i>III.7.2 – Flux de silicium</i>	84
<i>III.7.3 – Cinétique de croissance des nanofils</i>	85
<i>III.7.4 – Coefficient de collage</i>	87
III.8 - CONCLUSION	90
III.9 - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	92

CHAPITRE III- CROISSANCE DES NANOFILS DE SILICIUM PAR CVD LASER DU SILANE

III.1 - Introduction

Dans le domaine de la nanoélectronique, on fait appel plus en plus souvent à la fabrication des nanofils semiconducteurs, en particulier aux nanofils de silicium. Elle se fait principalement sur substrat Si (111), de façon à obtenir des nanofils verticaux, bien calibrés et monocristallin suivant une direction $\langle 111 \rangle$. Ensuite pour une caractérisation électrique, ces nanofils sont intégrés dans des circuits. Dans ce chapitre nous avons essayés de développer une nouvelle technique directe de croissance et d'intégration des nanofils de silicium pour leur caractérisation électrique. Pour cela il faut diriger la croissance des nanofils de silicium entre de deux plots de contacts électriques sur une surface isolante. De manière à forcer la croissance horizontale des nanofils à la surface de l'échantillon SiO_2 , nous avons commencé par induire un gradient thermique horizontal sur la surface, sur un rayon équivalent à la longueur typique des nanofils que nous souhaitons synthétiser, c'est à dire typiquement le micron. Un moyen d'obtenir ce type de profil thermique latéral à la surface est d'utiliser un faisceau laser focalisé. La surface absorbe le rayonnement et s'échauffe localement. Ce procédé est similaire à la CVD conventionnelle, le laser n'apparaissant que comme moyen de chauffage. Le mode gaussien TEM_{00} présente un gradient de densité d'énergie local latéral sur la surface plane. La température locale sur l'échantillon présente elle-même un profil thermique latéral avec un maximum de température au centre du spot. On espère que ce profil va induire la croissance dirigée du fil depuis les bords du spot laser vers le centre du spot, où la température est plus élevée¹. Nous proposons de démarrer la croissance du nanofil de silicium (SiNW pour Silicon Nanowire) à partir d'un contact de silicium précédemment fabriqué sur échantillon d'oxyde et de déplacer lentement le spot laser sur la surface à la vitesse de croissance du nanofil vers un deuxième contact de silicium (figure 1). Il faut noter que la croissance des SiNWs par CVD de silane assisté par laser a déjà été observée pour d'autres applications².

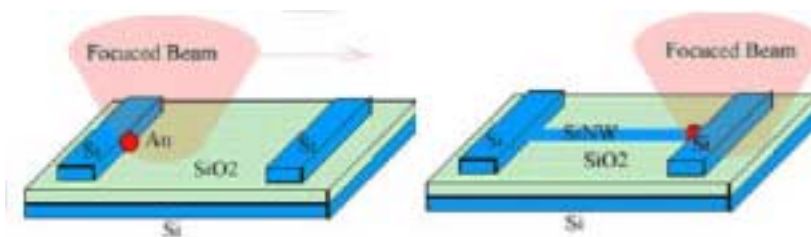


Figure 1 : Représentation schématique de la croissance dirigée des nanofils de silicium par balayage laser entre des lignes de silicium préfabriquées sur une couche d'oxyde

III.2 - Le mécanisme de croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS)

Comme les SiNWs sont des objets de grand rapport d'aspect (quelques microns de long et quelques dizaines de nanomètre de diamètre), leur fabrication fait appel à une technique spécifique. Les cristaux de silicium monodimensionnels sont obtenus essentiellement en utilisant un gaz précurseur et des impuretés métalliques, « catalyseurs » (de l'or dans notre cas). Dans le cas de la croissance des nanofils de silicium, le précurseur généralement utilisé est le silane (SiH_4) ou le tétrachlorosilane (SiCl_4) et les « catalyseurs » sont des nanoparticules d'or. Le gaz est introduit dans la chambre CVD alors que la surface de l'échantillon est maintenue au-dessus de la température eutectique or-silicium (figure 2 (a)).

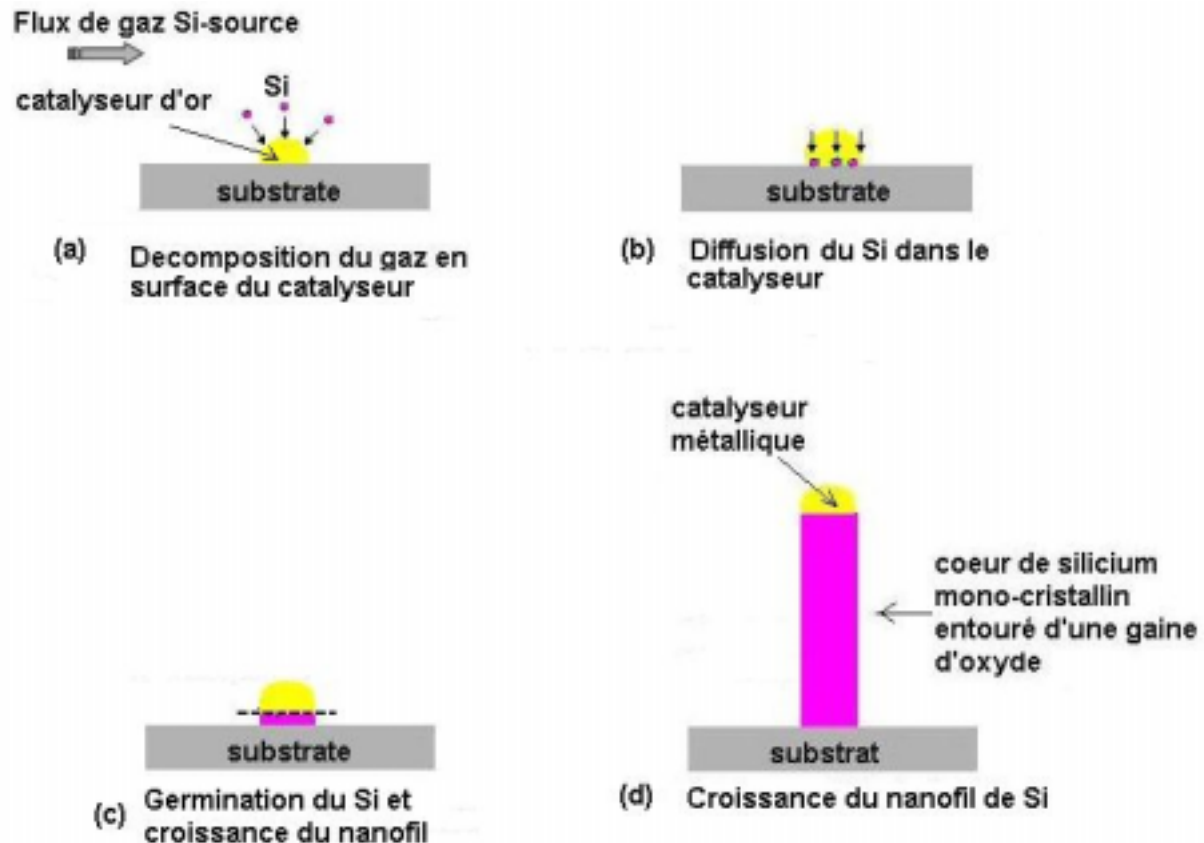
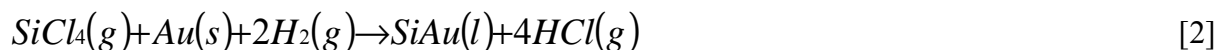


Figure2 :Etapes du mécanisme Vapeur-Liquide-Solide.

Le gaz porteur en contact avec l'impureté se décompose en libérant l'hydrogène, et l'atome de silicium s'accroche à la surface du « catalyseur ». Le silicium diffuse ensuite dans le cœur de la particule métallique, formant ainsi un alliage Au-Si liquide (figure 2 (b)).



Pour mieux comprendre l'évolution de la concentration dans la gouttelette métallique, regardons le diagramme de phase Au-Si sur la figure 3. Le substrat avec les particules d'or est chauffé à la température T . La concentration en silicium du « catalyseur » d'or commence du 0 et augmente au cours du temps jusqu'à la concentration C_f où le liquide Au-Si se forme. Ensuite la goutte d'alliage devient plus en plus riche en silicium jusqu'à ce que sa concentration atteigne C_g , concentration de germination. A cet instant un germe du silicium solide se forme tout en rejetant l'or dans la phase liquide (figure 2(c)). Ainsi la concentration en silicium dans le liquide rediminue à la concentration C_l . En état stationnaire, lorsque le flux de silicium à l'interface liquide-vapeur est égal au flux de silicium à l'interface solide-liquide, la concentration dans le liquide à l'interface solide-liquide est égale à C_l . Comme la taille des particules est nanométrique, il y a une forte contribution de l'effet de Gibbs-Thomson sur les températures de fusion et de solidification, ainsi aussi bien C_f que C_l diffèrent de la concentration des liquidus.

Nous voyons que le mécanisme fait intervenir le silicium sous trois phases, une gazeuse (SiH_4), la deuxième liquide (Au-Si) et la troisième solide (SiNW), d'où l'appellation de mécanisme VLS (Vapor-Liquid-Solid) introduit pour la première fois dans les années 60^{3,4}. En fait la présence de la phase liquide, Au-Si, diminue l'énergie d'activation des deux transformations : de la réaction chimique à l'interface liquide-vapeur et de la cristallisation à l'interface solide-liquide. Ensuite la croissance se fait de façon dirigée, due à l'anisotropie de l'énergie interfaciale solide-liquide (fig.2 (d)).

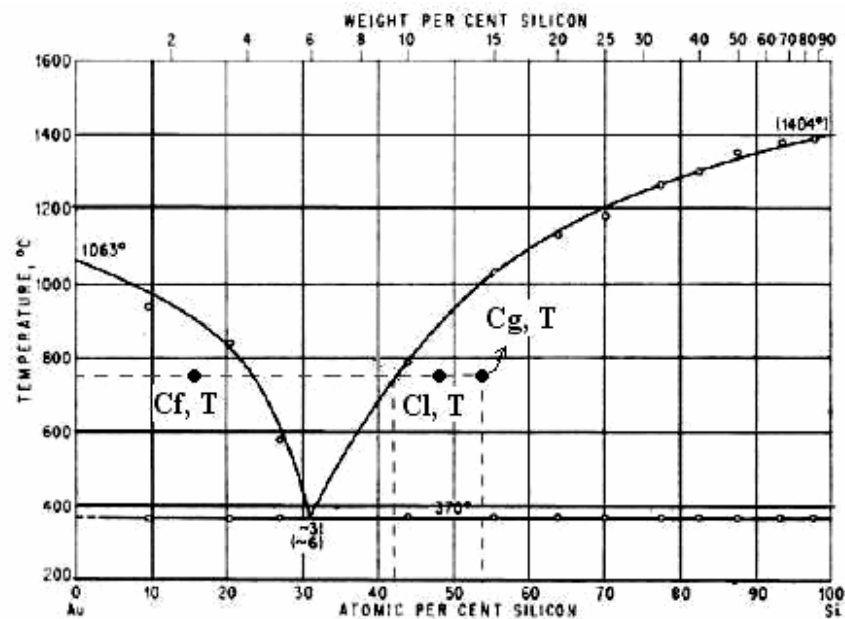


Figure 3 : Diagramme de phase binaire or-silicium⁵

A la fin du procédé, des nanofils de silicium très purs sont obtenus, coiffés par les particules d'or solidifiées. On peut voir sur le tableau 1 les principaux alliages utilisés dans la synthèse des nanofils semi-conducteurs assistés par le mécanisme VLS et leurs températures d'eutectique.

Au-Si	363° C	[5],[6]
Au-GaAs	630° C	[7]
Au-Ge	360° C	[5],[7]
Ag-Si	837° C	[6]
Fe-Si	> 1200° C	[8]
Al-Si	577° C	[5]
Al-Ge	419° C	[5]

Tableau I : Températures d'eutectique des alliages communs

Le rôle de l'impureté est double : premièrement il sert de matière intermédiaire pour accélérer la croissance puis il contrôle le diamètre du nanofil. Dans le mécanisme de croissance VLS on le confond fréquemment et le nomme « catalyseur ». En conséquence, le choix du métal, basé sur ces propriétés physique et chimique, détermine plusieurs propriétés des nanofils. Le métal doit être actif chimiquement. Le choix du métal se fait à partir des diagrammes de phase, pour en sélectionner un qui forme un alliage liquide avec les matériaux des nanofils qui nous intéressent.

III.3 - Réactions chimiques induites par laser

Le dépôt par réaction chimique induite ou assistée par laser, à partir d'une phase vapeur, plus communément appelé LCVD, repose sur les interactions intervenant entre trois éléments : un faisceau laser, une surface et des molécules réactives, libres ou adsorbées. La décomposition d'un gaz réactif, induite par laser, peut être de nature :

- pyrolytique
- photolytique

Dans le processus pyrolytique, l'énergie du faisceau laser, focalisé à la surface du substrat, est absorbée par celui-ci : la température de surface augmente. Les molécules de gaz réactif, au contact de la zone chauffée, subissent une décomposition pyrolytique par transfert d'énergie vibrationnelle. La réaction demeure confinée à l'intérieur du profil thermique induit par laser à la surface du substrat. Le confinement latéral d'un dépôt obtenu par un processus pyrolytique est directement lié à la taille du spot laser à la surface du substrat et au profil thermique induit par le faisceau laser⁹.

Dans le processus photolytique, la décomposition d'un gaz est due à l'absorption par les molécules d'un ou plusieurs photons, absorption provoquant l'excitation des niveaux d'énergie vibrationnelle et/ou électronique des molécules¹⁰. Pour qu'un processus de photolytise soit dominant, le substrat doit demeurer à basse température, et donc ne pas absorber notablement la longueur d'onde du laser. Celle-ci est choisie de façon à être située dans une région d'absorption du gaz réactif, pour casser directement les liaisons chimiques des molécules. Le procédé photolytique est un procédé « froid ». Il a l'avantage d'induire des réactions chimiques sans engendrer d'élévation de température qui pourrait dégrader la surface.

Dans notre cas, c'est le processus pyrolytique qui domine étant donné que les longueurs d'ondes du laser (488 nm et 514 nm) que l'on utilise sont absorbées par le silicium, pour chauffer localement la surface du substrat.

III.4 - Procédure expérimentale

III.4.1 - Dispositif expérimental

L'équipement laser, développé par le CNET en collaboration avec la société BERTIN¹¹ est représenté schématiquement sur la figure 4. Il avait été développé à la fin des années 90 pour la reconfiguration du réseau d'interconnexions de circuits VLSI. Il comprend trois voies optiques, une enceinte à vide avec une pompe primaire et le système d'alimentation en gaz.

L'enceinte est constituée d'un cylindre d'acier inoxydable équipée d'un hublot de 1 mm d'épaisseur faisant l'interface avec les voies optiques. Le volume de l'enceinte est d'environ 10 cl et peut accepter des substrats de 1 cm². La pression de travail peut être ajustée entre 0,1 et 10 mbar à l'aide d'une jauge capacitive de type Baratron (précision 0,1 mbar). Le réacteur est placé sur un système de tables motorisées, permettant de déplacer l'échantillon en X, Y, Z et θ sous le faisceau laser, parallèlement au faisceau (axe Z) ou perpendiculairement au faisceau (axes X et Y) dans le plan de l'échantillon. Le déplacement dans le plan X, Y peut se faire pas à pas, ou en continu avec des vitesses de 1 à 100 $\mu\text{m/s}$. Le pas de déplacement est de 0,1 μm .

Le laser utilisé est un laser à argon ionisé (Ar^+) continu (cw pour continuous wave). Il s'agit du modèle Spectra Physics-168 OEM. Ce laser émet un rayonnement multiréaie de longueurs d'ondes principales 488 et 514 nm. Ces deux longueurs d'onde sont absorbées par le silicium, ce qui permet de chauffer localement la surface. Sa puissance maximale est de 5 W pour une consommation de 13,5 kW. Un système de régulation permet de limiter les fluctuations de la puissance de sortie à $\pm 0,5\%$. Deux autres voies optiques supplémentaires (l'une pour l'éclairage, l'autre pour l'observation), alignées sur le trajet du faisceau, permettent la visualisation in-situ en temps réel de l'échantillon et de l'impact laser sur moniteur vidéo à l'aide d'une caméra CCD (figure 4 (b)). L'équipement est doté d'une tourelle motorisée avec trois objectifs de focalisation, $\times 5$, $\times 20$ et $\times 50$, qui permettent d'observer l'échantillon in-situ à différents grossissements et d'atteindre différentes tailles de spot.

Grandissement	Ouverture Numérique	Distance frontale (mm)	Distance focale (mm)
$\times 5$	0,1	22,3	31,41
$\times 20$	0,40	12	7,85
$\times 50$	0,55	8	3,14

Tableau II : Caractéristiques des objectifs de focalisation

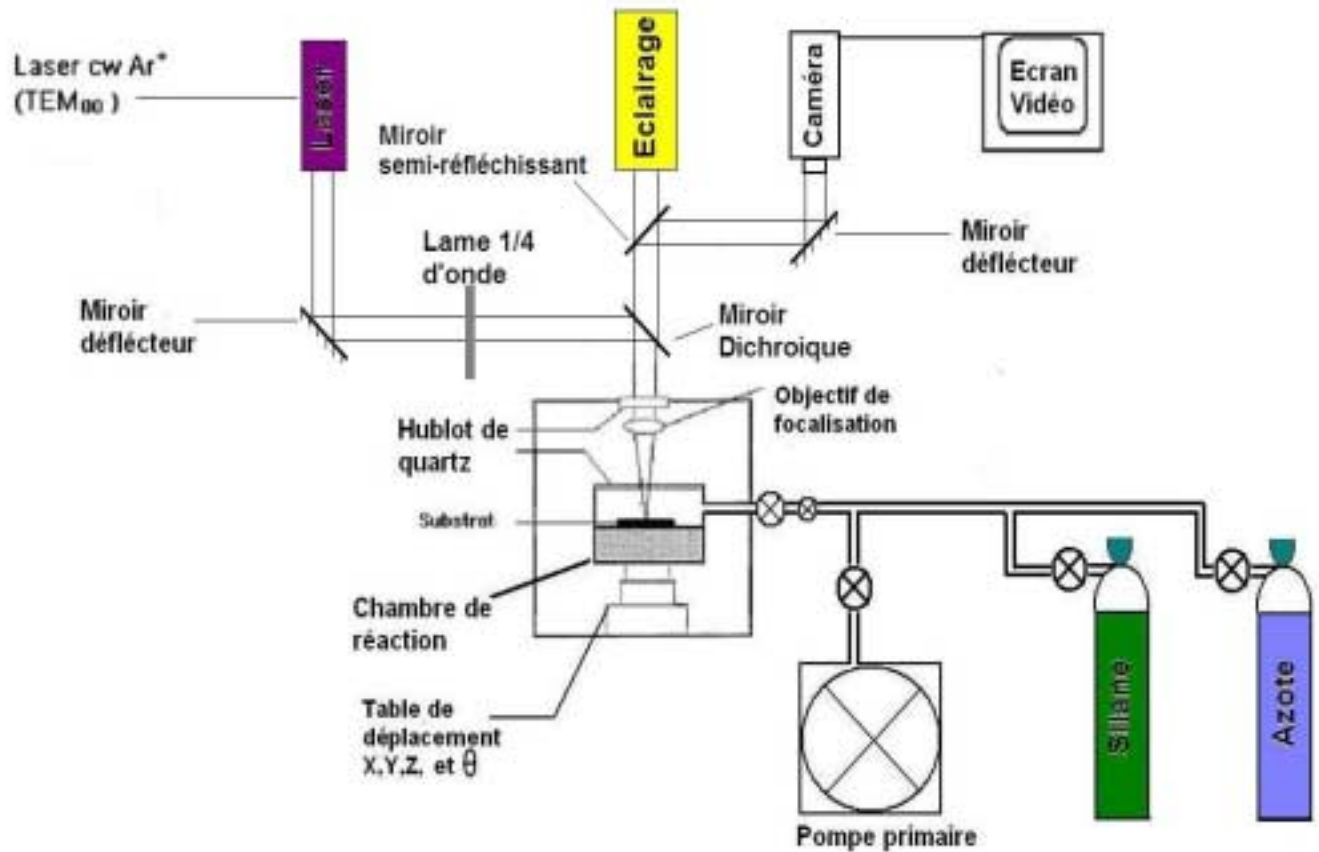


Figure 4 : Configuration expérimentale du dispositif CVD assisté par laser

L'ensemble est commandé à distance : les déplacements X, Y par « joystick », la puissance laser et la mise au point (mouvement Z) par potentiomètres, la sélection d'un des trois objectifs de focalisation par un bouton poussoir. L'optimisation de la mise au point du spot laser se fait par observation sur le moniteur.

III.4.2 - Diamètre du faisceau, résolution

La résolution spatiale d'un dépôt LCVD dépend principalement de la taille du spot laser à la surface du substrat. Dans la perspective d'utilisation du procédé LCVD pour faire de la croissance de nanofils par mécanisme VLS, on cherche à disposer d'un spot laser autorisant une intervention à l'échelle du micron, compatible avec les dimensions des interconnexions de silicium ou métalliques des échantillons utilisés, de façon standard en microélectronique.

Dans le cas le plus courant d'un faisceau laser gaussien TEM₀₀, focalisé à la surface d'un substrat, la distribution radiale de densité de puissance incidente à la surface du substrat est donnée par (fig. 5(a)):

$$\phi(r) = \phi_0 \exp\left(-\frac{r^2}{r_f^2}\right) \quad [3]$$

Où Φ_0 est la densité de puissance maximale au centre du spot laser et r_f le rayon du faisceau laser mesuré à Φ_0/e (e étant le nombre népérien). La taille minimale des dépôts dépend de plusieurs paramètres, dont la conductivité thermique de l'échantillon et de la longueur de diffusion des espèces réactives à la surface. En effet, si l'échantillon est bon conducteur thermique, cas du silicium, alors il y aura expansion latérale de la chaleur et le profil thermique de la zone chauffée aura un rayon r_T supérieur à celui du faisceau laser, r_f , (fig 5 (b)). Ici r_T est le rayon de la tache thermique mesuré à T_{\max}/e (typiquement $r_T=1,1\mu\text{m}$).

La taille minimale des dépôts sera alors donnée par l'expression :

$$d = 2(r_T + L) \quad [4]$$

La distance L tient compte du mouvement des espèces réactives à la surface. Si la réaction se produit dans la phase gazeuse, L est le libre parcours moyen des molécules. Si la réaction se produit à partir de la décomposition de la phase adsorbée, c'est-à-dire notre cas, L est la longueur de diffusion des espèces adsorbées sur la zone irradiée. L est très inférieur à la taille du spot dans notre cas. En effet, la distance entre marches atomiques sur l'échantillon de Silicium est de l'ordre de 30 nm (désorientation de l'ordre du degré à la coupe de la plaquette, par rapport à l'axe (100)). Donc la longueur de diffusion est 30 nm. L'atome de silicium libéré par la molécule de SiH_4 sur la surface rencontrera un site de nucléation sur cette distance. Nous pouvons donc négliger la longueur L devant le rayon de la tache thermique.

Pour avoir une idée du diamètre du faisceau effectif, il faut induire une réaction chimique (fusion, dépôt ou gravure) sur la surface et mesurer la variation du diamètre de la fusion ou du dépôt ou de la gravure avec la puissance laser. Pour un temps d'irradiation donné, la réaction se produit (en fait est visualisable) au-delà d'une certaine puissance laser, appelée puissance seuil et correspondant à une température seuil. Le dépôt, la fusion ou la gravure est localisé dans la région du spot où la température est supérieure à la température seuil T_{seuil} (fig. 5 (c)).

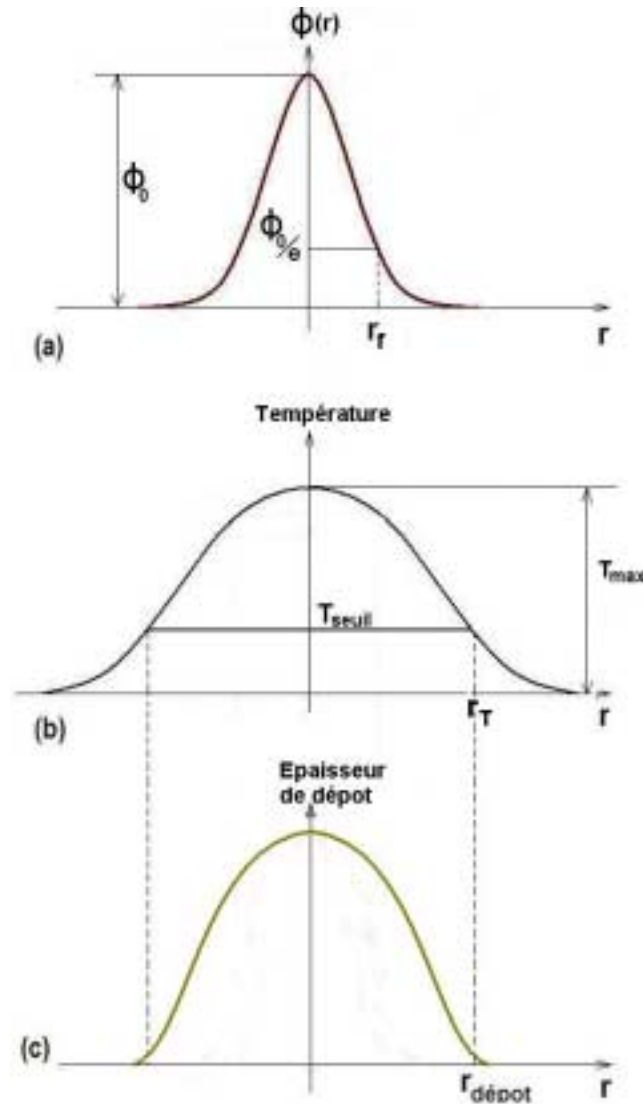


Figure 5 : (a) Profil gaussien de la densité de puissance du faisceau laser. (b) Profil de température du faisceau laser. (c) Profil de dépôt.

Le rayon du dépôt, de la fusion ou de la gravure est inférieur à celui de la tache thermique, et a priori d'autant plus inférieur que l'énergie d'activation de la réaction chimique induite est grande. Expérimentalement, nous n'avons accès qu'à cette mesure de diamètre de dépôt, de gravure, ou de fusion (fig.6).

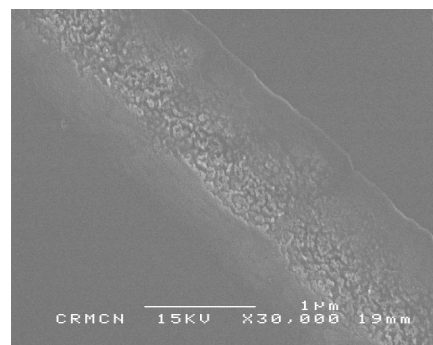


Figure 6 : Observation MEB d'une tranchée caractéristique de la fusion du silicium à la surface d'un échantillon de Si(100) pour une puissance laser P_f .

La mesure de la largeur des tranchées, pour différentes puissances du faisceau laser, permet de déterminer le diamètre de la tache thermique. La figure 7 montre la variation de la largeur d'une ligne fondue en fonction de la puissance laser sur du silicium, Si(100) à temps d'irradiation constant de 1 s. La fusion se produit au-delà d'un seuil de puissance $P_s = 1,25 \text{ W}$. On peut démontrer facilement que la puissance laser égale à $P = eP_s = 3,4 \text{ W}$ correspond à un diamètre de fusion égal à la tache thermique. Ainsi à partir de la figure 7, on peut déterminer le diamètre de la tache thermique qui est égal à $2,2 \mu\text{m}$.

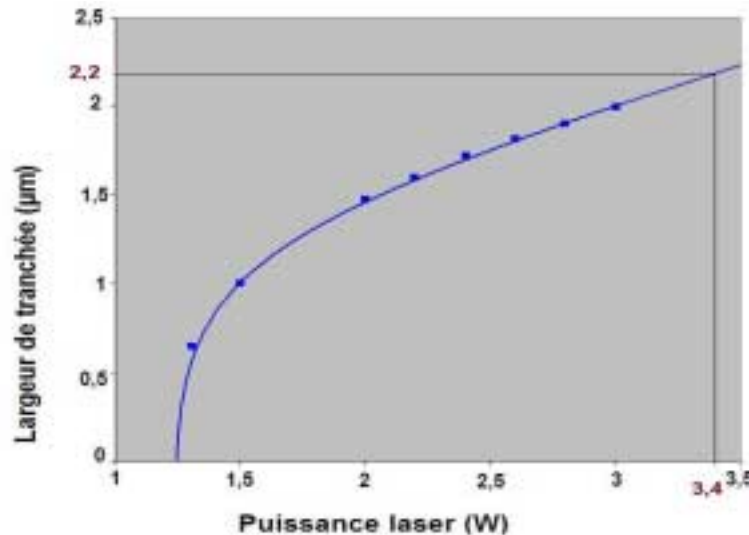


Figure 7 : Largeur de la tranchee provoquée par la fusion du silicium en fonction de la puissance laser incidente, à temps constant de 1 s, avec l'objectif *20

Le rayon d'un faisceau gaussien à la distance z du « waist » a pour valeur théorique :

$$W(z)^2 = w_0^2 \left(1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2 \right) \quad [5]$$

Où λ est la longueur d'onde émise par le laser, w_0 est le rayon du « waist ». Si f est la distance focale de l'objectif utilisé donc $W(f)$ est le rayon du faisceau à l'entrée de l'objectif. L'objectif $\times 20$ a été choisi ($f = 7,85 \text{ mm}$). A l'entrée de l'objectif, le faisceau a un rayon de 1 mm. Ces valeurs donnent un rayon de faisceau laser théorique de $w_0 = 1 \mu\text{m}$ à $1/e$ (soit un diamètre de $2 \mu\text{m}$), en bon accord avec la valeur expérimentale. Ce qui implique que l'on n'a quasiment pas d'expansion latérale de la chaleur à des temps d'irradiations courts.

III.4.3 - Le gaz précurseur

Le principal gaz réactif utilisé pour le dépôt CVD de silicium est le silane^{12,13,14}, SiH_4 , dont la réaction de décomposition¹⁵ s'écrit :



Le silane a un point critique très bas en température $T_c = -3,5^\circ\text{C}$ et très haut en pression $P_c = 48,5$ bar (fig. 8). Sa température de fusion est de : -185°C . C'est un gaz incolore qui peut réagir violemment avec les oxydants, et notamment l'oxygène (pyrophorique).

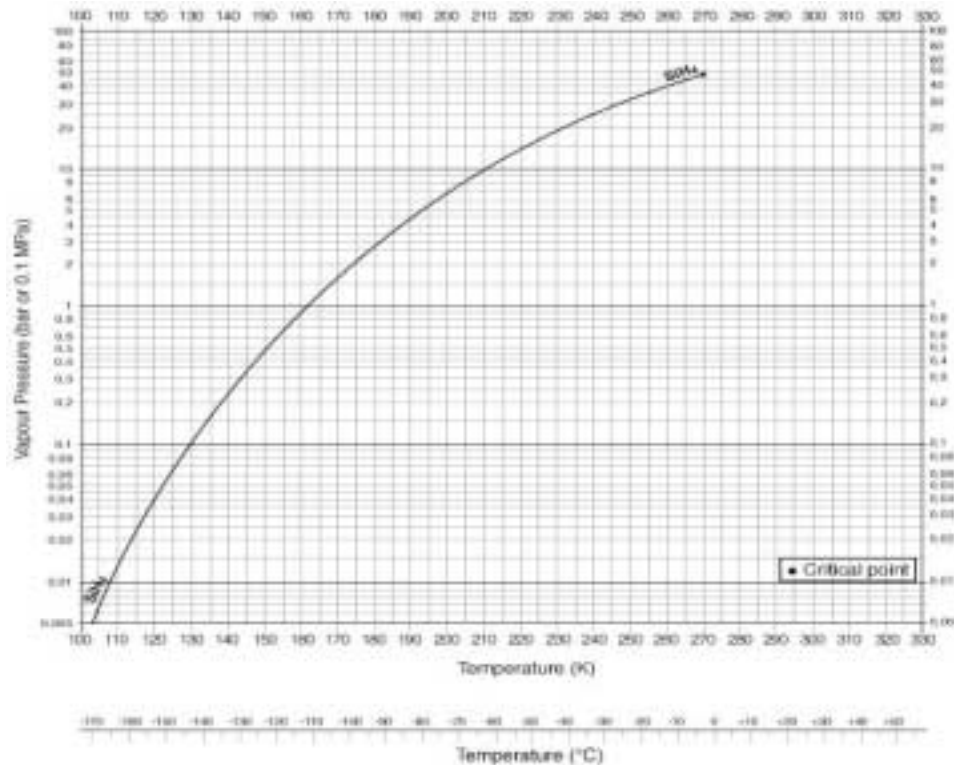


Figure 8 : Pression partielle du silane en fonction de la température

III.5 - Préparation des différents substrats

Lors de nos expériences, trois types d'échantillons ont été utilisés :

Type 1- échantillons de Si-massif (100) dopé de type N à un niveau $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, ayant subi une passivation.

Type 2- échantillons de Si-massif (100) dopé de type N à un niveau $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, recouverts d'une couche d'oxyde de 2 nm d'épaisseur.

Type 3- échantillons de Si-massif (100) recouverts d'une couche d'oxyde thermique de 200 nm d'épaisseur et comportant des motifs de silicium monocristallin.

Les échantillons de type 1 ont subi une préparation standard dans un bain de HF décrite au chapitre I. 5. 2. Ce traitement conduit à la passivation de la surface de Si par des liaisons hydrogène Si-H_x et l'échantillon est inerte vis-à-vis de l'oxydation sur plusieurs heures¹⁶.

Les échantillons de type 2 sont traités d'abord par voie humide. Afin d'enlever l'oxyde natif, l'échantillon est trempé pendant 1 minute dans une solution HF à 2 %. Ensuite il est plongé dans un bain HCl : H₂O₂ : H₂O (60% : 20% : 20%) à 70° C pour former le film mince d'oxyde d'épaisseur 2 nm.

Les échantillons de type 3 sont fabriqués à l'aide de notre équipement laser en partant d'échantillons de SOI (Silicon On Insulator) de type SIMOX. Le procédé SIMOX est une technique de préparation de SOI par implantation d'oxygène. Il consiste à créer sous la surface d'une plaquette de silicium une couche d'oxyde de silicium (SiO₂) par implantation ionique d'oxygène à très forte dose ($1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2$) suivie de recuits à très haute température (>1300°C). Des couches de silicium monocristallin de bonne qualité sont ainsi obtenues sur surface isolante de SiO₂. Sur nos SOI utilisée la couche de silicium superficielle est dopée à l'antimoine (n-type 10^{19} cm^{-3}).

Le procédé de fabrication des échantillons de nos motifs de test est décrit sur la figure 9. Dans un premier temps, les échantillons sont décapés dans une solution HF à 2% pendant une minute afin d'ôter l'oxyde natif de la couche de silicium superficielle. L'échantillon est ensuite introduit dans le réacteur. La puissance laser est alors fixée « juste » sous la puissance seuil de fusion de la surface de l'échantillon (voir tableau III plus loin). Le spot laser est déplacé à la surface de l'échantillon en atmosphère ambiante à la vitesse de 1 $\mu\text{m/s}$. Ceci provoque la désorption thermique de l'hydrogène et donc l'oxydation locale du substrat de SOI. La couche de Si du SOI est ensuite gravée sélectivement par rapport à l'oxyde formé par le faisceau laser dans un bain de TMAH à 45° C pendant 2 minutes. A cette température, la vitesse de gravure du Si est d'environ 1 $\mu\text{m/min}$ ¹⁷ et la sélectivité de gravure par rapport à l'oxyde¹⁸ est de 1%. Des motifs de silicium monocristallins, recouverts d'une couche mince d'oxyde thermique, sont ainsi formés à la surface de l'échantillon de SiO₂/Si massif.

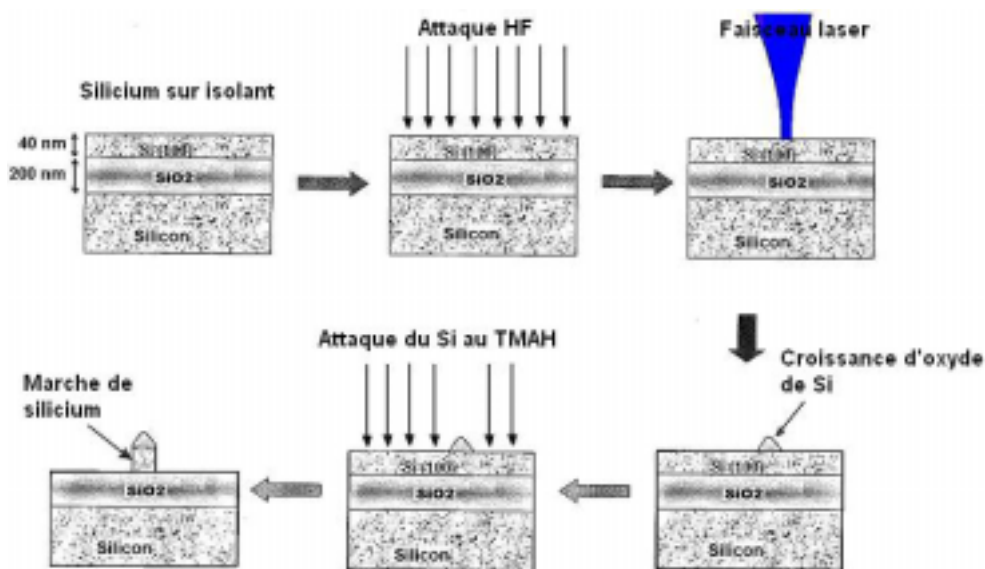


Figure 9 : Schéma du procédé de fabrication des lignes de silicium sur SiO₂ à partir d'un SOI.

Les lignes de silicium ont une largeur de $2,4\ \mu\text{m}$, correspondant au diamètre du faisceau laser comme ceci est visible sur la figure 10. Ces lignes ont une hauteur de $42\ \text{nm}$ correspondant à la couche supérieure de silicium du substrat SOI. Ces lignes de silicium sont toujours recouvertes par une couche d'oxyde thermique dessinée par le faisceau laser.

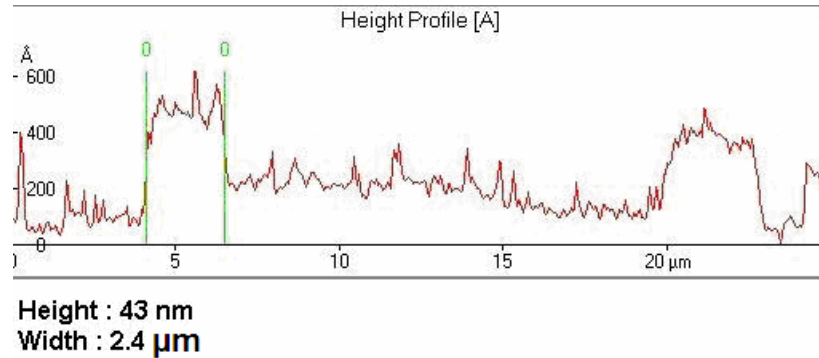


Figure 10 : Profil de balayage AFM de deux lignes de silicium sur SiO_2 obtenu à partir d'un SOI.

III.5.1 - Préparation des surfaces des substrats avec des catalyseurs d'or

a) Dépôts de couche d'or par pulvérisation cathodique

La croissance VLS nécessite la présence sur la surface de particules métalliques. Dans le cas qui nous intéresse, nous avons choisi l'or. Avant introduction des échantillons dans le réacteur CVD, ceux-ci doivent donc êtreensemencés d'agrégats. Cette étape a été réalisée soit par évaporation sous vide, soit par pulvérisation cathodique, soit par immersion de l'échantillon dans une solution colloïdale d'or (diamètre des particules de 20 à 30 nm).

Après une pulvérisation d'or (voir chapitre I.4.3) l'échantillon est introduit dans une chambre de recuit sous vide (10^{-9} mbar) et est porté à la température de $800\ ^\circ\text{C}$ pendant 8 heures. On obtient au final des agrégats d'or de diamètres allant de $50\ \text{nm}$ à $1\ \mu\text{m}$ (figure 11).

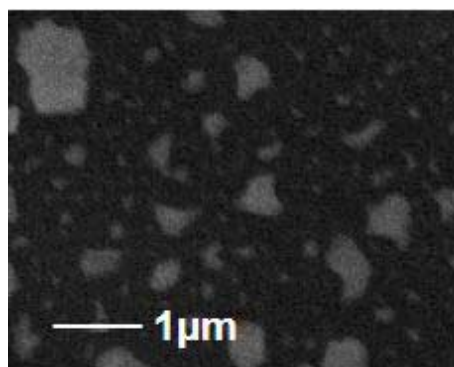


Figure 11 : Image MEB de la surface de silicium recouvert d'agrégats d'or

b) Dépôts de colloïdes d'or

Tout d'abord les colloïdes sont synthétisés au laboratoire. Les techniques conventionnelles pour synthétiser des colloïdes d'or bien calibrés impliquent la réduction de HAu(III)Cl_4 dans une solution du citrate de sodium, procédé élaboré par Turkevitch¹⁹ et amélioré plus tard par Frens²⁰. Cette méthode donne des nanoparticules uniformes et assez sphériques. Ce procédé de réduction est relativement lent et la durée est d'environ une heure pour la réduction complète d'or. Un volume de 50 ml de 1 mM HAuCl_4 en solution aqueuse est tout d'abord élevé à 110° C. Quand la solution est en ébullition, 5 ml de 38,8 mM de citrate de sodium est rajouté à la solution. La solution est maintenue en ébullition pendant 10 minutes avant un refroidissement lent de la solution à la température ambiante²¹. Dans cette méthode de fabrication, le citrate en forme initiale de sel agit, dans un premier temps, comme un agent réducteur pour réduire les ions Au(III)^{3+} en Au(0) puis comme un agent stabilisant en formant une couche d'ions citrate qui entoure la surface des nanoparticules d'or. Ces nanoparticules portent ainsi des charges de surfaces négatives qui les maintiennent bien dispersés dans le milieu grâce à la répulsion électrostatique. La taille de ces colloïdes d'or est déterminée par la quantité de HAuCl_4 . Nous avons utilisé des colloïdes d'or entre 20 et 30 nm de diamètre.

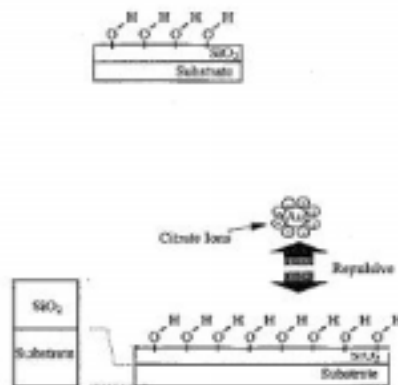


Figure 12 : Schéma des colloïdes d'or entourés d'ions citrates négatifs

c) Adsorption comparée des colloïdes sur Si et SiO₂

L'étude de l'adsorption comparée des colloïdes sur surface de silicium et d'oxyde a été réalisée sur des échantillons de Simox. L'un des échantillons a été simplement passivé, par contre l'autre a subi un retrait complet de la couche de silicium superficielle, laissant à nu la couche d'oxyde de silicium. Cette opération a été effectuée par gravure humide dans un bain TMAH.

Ces deux échantillons ont été trempés dans la solution colloïdale pendant 10 min, puis rincés à l'eau dé-ionisée. Les observations au MEB (Fig. 13) montrent que les colloïdes sont majoritairement présents sur la surface de silicium hydrogénée, alors qu'ils sont rares sur l'oxyde, où prédominent les liaisons Si-O-H.

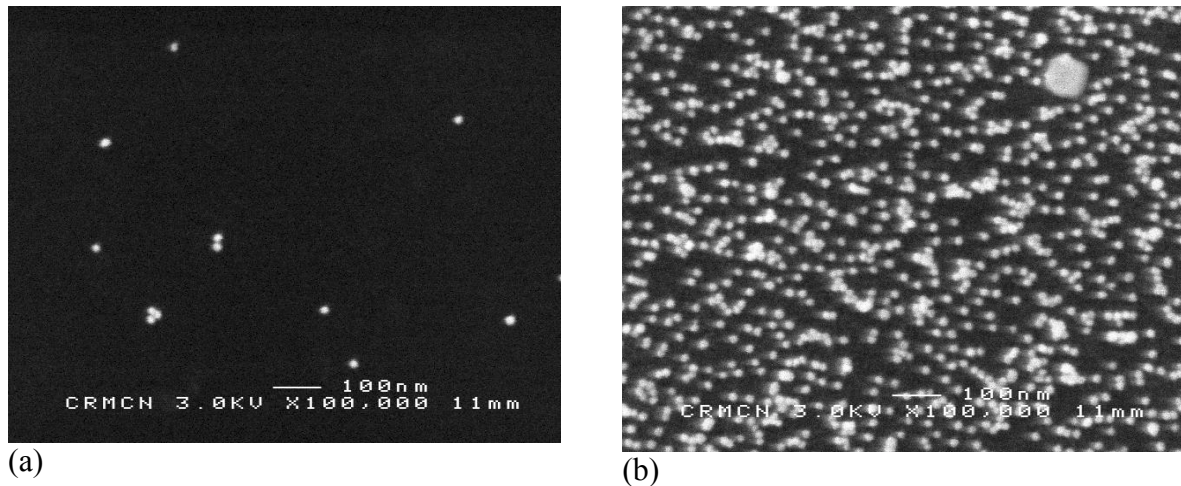


Figure 13 : Les images MEB (a) d'un échantillon d'oxyde de silicium recouvert de colloïdes (b) d'un échantillon de silicium passivé recouvert de colloïdes

La sélectivité d'adsorption des colloïdes a été ensuite étudiée sur les substrats de type 3 (voir § IV.4.4. p.101), la surface de SiO_2 comportant des lignes de silicium monocristallins de taille micrométrique. La figure 14 montre que les nanoparticules d'or ont tendance à s'accumuler sélectivement aux bords des marches de silicium. Ceci est peut être dû aux charges d'oxyde présentes dans les substrats de silicium de type N oxydés thermiquement, lesquelles sont habituellement négatives. Cette charge pourrait repousser les particules d'or chargées négativement, empêchant ainsi l'adsorption de ces nanoparticules d'or sur la zone d'oxyde de silicium²². Ces colloïdes d'or vont donc se déplacer sur la surface d'oxyde, puis être piégés sur les bords des marches de silicium (figure 14).

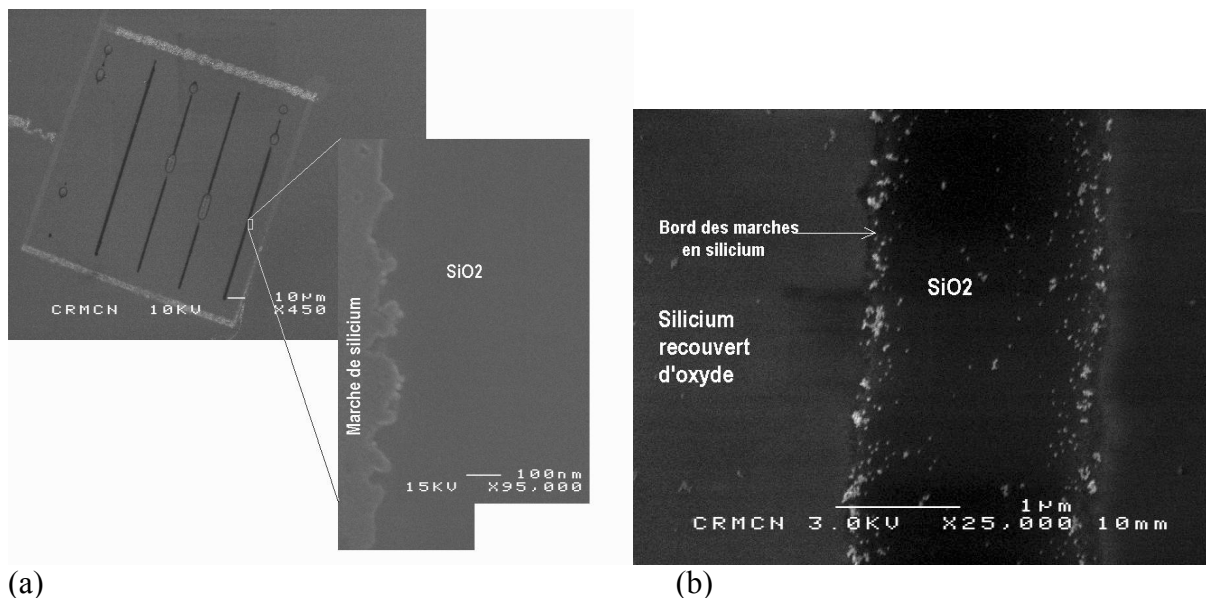


Figure 14 : Image MEB de la surface d'oxyde de silicium sur laquelle se trouvent les lignes de silicium monocristallin (a) avant immersion de l'échantillon dans la solution de colloïdes d'or (b) après adsorption des colloïdes d'or le long des bords de marches de ces lignes.

III.6 - Domaine de la croissance des nanofils

III.6.1. Estimation de la température locale induite par le faisceau laser

Une des difficultés majeures dans les expériences CVD laser est l'évaluation de la température locale induite par le laser dans la zone irradiée, laquelle n'est pas directement mesurable. En conséquence, il faut la calculer par résolution analytique ou numérique de l'équation locale de l'énergie^{23,24}. Pour un échantillon massif, la température maximale atteinte au centre du spot est donnée par la relation suivante^{24,25,26,27} :

$$T = B + (T_s - B) \exp \left[\frac{P(1 - R_s)T_r}{Ar_f (2\pi)^{1/2}} \right] \quad [7]$$

Avec r_f le rayon du spot laser à $1/e$, P la puissance laser incidente, R_s la réflectivité de la surface de l'échantillon, T_r le facteur de transmission à travers le chemin optique du dispositif expérimental, T_s la température du substrat (dans notre cas, la température ambiante), et A et B des constantes dépendant du substrat. Le calcul de la température ne prend en compte ni de la vitesse de balayage du spot laser sur la surface, ni du refroidissement de la zone par le gaz ambiant. Dans le cas d'un échantillon de silicium, les coefficients A et B sont $A = 29\,900 \text{ W/m}$ et $B = 99 \text{ K}$ ²³. Le facteur de transmission pour le chemin optique de notre équipement LCVD est $T_r = 0,50$.

Pour le silicium, la réflectivité est calculée à partir de l'indice de réfraction et de l'équation :

$$R_{Si} = \left[\frac{(n_{Si} - 1)}{(n_{Si} + 1)} \right]^2 \quad [8]$$

La variation avec la température de l'indice de réfraction, à la longueur d'onde de 500 nm, est donnée par la relation²⁸ :

$$n_{Si}(T) = 3,98 + 4,7 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad [9]$$

Où T est la température exprimée en °C. A une température de 1410° C, la réflectivité du silicium est de 0,42.

Les paramètres B , A , R_{Si} et T_r de l'équation [7] sont connus. Pour obtenir le calibrage température puissance laser, il est nécessaire de connaître le rayon du faisceau laser. Ce paramètre ne peut pas être mesuré expérimentalement, puisque nous ne pouvons mesurer précisément que le diamètre de la tâche thermique, plus grand que le diamètre réel du faisceau (voir fig. 5). Le rayon du faisceau sera donc pris comme paramètre d'ajustage de la courbe température-puissance en utilisant la puissance seuil de fusion du silicium (1,25 W) comme référence. Pour que la courbe passe par ce point nous devons introduire un rayon de faisceau laser de 2,1 μm , en bon accord avec le rayon de la tâche thermique mesuré expérimentalement. Dans ces conditions, nous obtenons le calibrage température-puissance laser, l'échantillon étant placé sous vide (fig. 15).

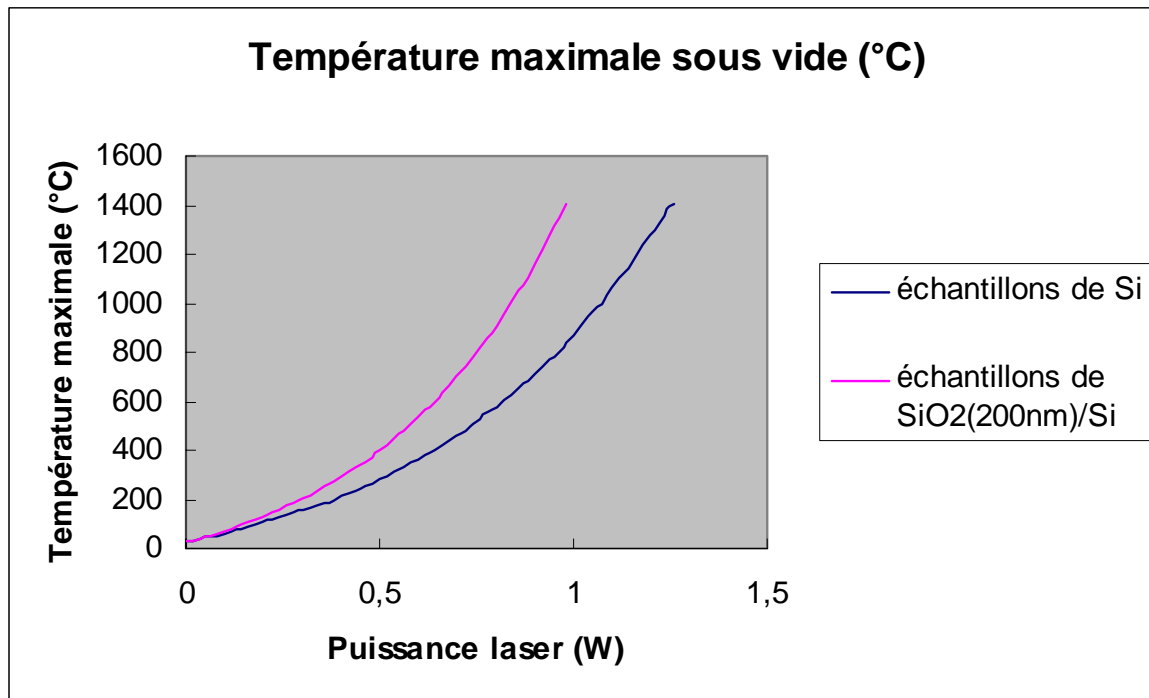
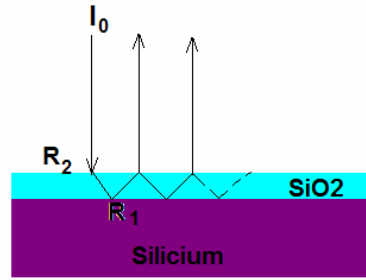


Figure 15 : Température maximale atteinte au centre du spot laser en fonction de la puissance laser sous vide. Les substrats sont des échantillons de silicium massifs et des échantillons de silicium recouverts d'une couche d'oxyde de 200 nm d'épaisseur.

Echantillon	Puissance seuil (W)	Réfectivité
Si	1,25 (sous vide)	0,42
Si+200 nm SiO ₂	0,9 (sous vide)	0,25
Si+2 nm SiO ₂	1,15 (sous vide)	0,38
Simox	0,76 (sous vide)	0,09
Simox	1,25 (sous 1 bar d'air)	0,09

Tableau III

Lorsque l'échantillon n'est plus du silicium massif les paramètres dans la relation [7] sont différents. Les puissances seuil de fusion sous vide des différents échantillons sont données dans le tableau III. Ce tableau donne également les réfectivités des échantillons. La réfectivité de l'échantillon de Silicium recouvert d'une couche de 200 nm de SiO₂ est calculée à partir de la relation: L'intensité réfléchie est donnée par :



$$I_R = R_2 I_0 + (1 - R_2)^2 R_1 I_0 + (1 - R_2)^2 R_1^2 R_2 I_0 + \dots$$

$$I_R = R_2 + (1 - R_2)^2 R_1 [1 + R_2 R_1 + (R_2 R_1)^2 + \dots]$$

Les termes de I_R , hormis le premier terme, forment une progression géométrique, dont le nombre de termes est infini et dont la raison est $R_1 R_2$:

$$R_{SiO_2 / Si} = R_2 + \frac{(1 - R_2)^2 R_1}{1 - R_1 R_2} \quad [10]$$

Où $R_2 = \left(\frac{n_{SiO_2} - 1}{n_{SiO_2} + 1} \right)^2$, $R_1 = \left(\frac{n_{SiO_2} - n_{Si}}{n_{SiO_2} + n_{Si}} \right)^2$ et n_{SiO_2} l'indice de réfraction de l'oxyde de silicium²⁹ qui est de 1,48 pour la longueur d'onde de 500 nm à la température de 1410° C.

La réflectivité de l'échantillon est donc de 0,25. Les puissances seuils entre les deux échantillons Si et SiO₂/Si varient dans le même rapport que leurs coefficients d'absorption (absorption= 1-R). Le calcul de ce coefficient de réflexion permet de tracer l'étalonnage de puissance-température (fig.15) pour l'échantillon de SiO₂ (200 nm)/Si en utilisant l'équation [7]. Cette approximation est tout à fait légitime puisque dans les deux cas d'échantillons Si et SiO₂ (200 nm)/Si, c'est le silicium qui absorbe et s'échauffe localement. Les propriétés thermiques des deux substrats sont donc les mêmes.

Les réflectivités des échantillons de Si recouverts de 2 nm d'oxyde et des échantillons de Simox ont quant à elles été calculées à partir de la mesure des puissances seuil de fusion des échantillons. Nous avons pour cela supposé :

- que les puissances seuil varient dans le rapport inverse des coefficients d'absorption
- que les propriétés thermiques des substrats sont identiques à celles du silicium massif, indépendamment de la présence des couches minces en surface.

Cette dernière hypothèse est tout à fait légitime dans le cas de l'échantillon de Si recouvert de 2 nm d'oxyde de silicium, mais probablement plus critiquable pour l'échantillon de Simox.

Il a été observé que la puissance seuil de fusion de l'échantillon ne dépend pas de la vitesse de balayage dans la gamme de vitesse étudiée. Nous ne tiendrons donc pas compte de ce paramètre par la suite. Cependant, quand le gaz est introduit dans l'enceinte, la puissance laser nécessaire pour chauffer l'échantillon augmente. Ceci est dû au refroidissement de

l'échantillon par le gaz (diffusion, convection, thermophorèse, photophorèse ...) ^{30,31,32}. Par exemple, l'introduction de l'azote, lequel a un coefficient de conduction thermique voisin de celui du silane (molécules de masses molaires similaires), sous une pression de 5 mbar augmente la puissance seuil de fusion d'un échantillon de Si massif de 1,25 à 1,95 W. La figure 16 montre la variation de la puissance seuil de fusion en fonction de la pression d'azote dans l'enceinte pour les différents échantillons utilisés. L'ajout d'azote a un effet sur la puissance seuil de fusion jusqu'à environ 3 mbar. Au-delà de cette pression, la puissance seuil de fusion ne varie plus.

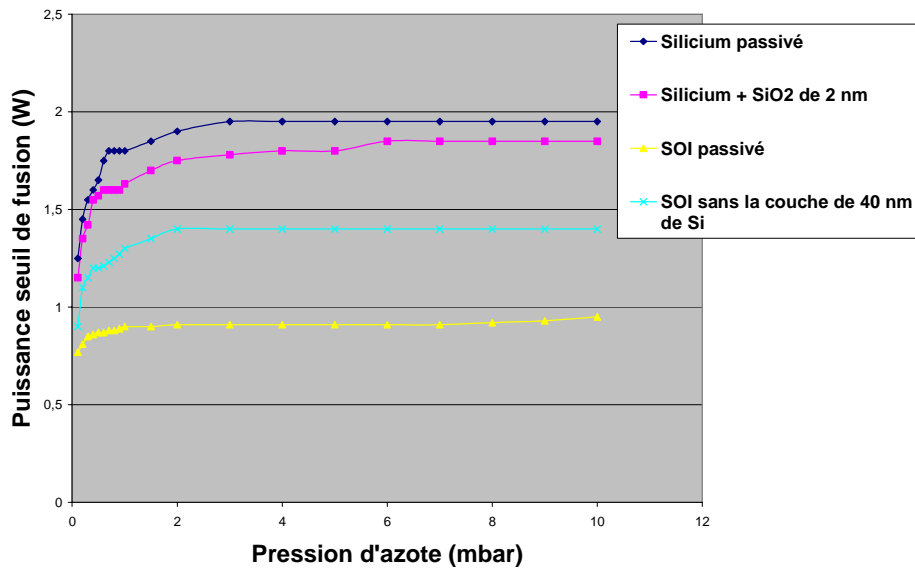


Figure 16 : Puissance seuil de fusion de plusieurs échantillon en fonction de la pression d'azote

L'écart de la puissance seuil de fusion ΔP compense en fait les pertes Q par refroidissement. Par analogie avec le phénomène de convection, on peut introduire un coefficient d'échange $h(p)$ qui dépend de la pression. Ces pertes sont alors données par :

$$Q = h(p).s.(T - T_g) \quad [11]$$

Où T_g est la température du gaz ($T = 20^\circ \text{C}$ dans notre cas), s la surface du spot et $h(p)$ un coefficient de transfert thermique qui dépend de la pression p du gaz.

La valeur de la puissance P nécessaire pour atteindre la température de surface sous vide vaut, en inversant l'équation [7] :

$$P = \ln \left[\frac{T - B}{T - B_s} \right] \frac{A.r_{1/e}(2\pi)^{1/2}}{(1 - R_s)T_r} \quad [12]$$

Sous une pression de gaz p , la température de surface T est donc atteinte pour une puissance $P(p)$ donnée par l'équation suivante :

$$P(p) = \ln \left[\frac{T - B}{T - B_s} \right] \frac{A.r_{1/e}(2\pi)^{1/2}}{(1 - R_s)T_r} + \frac{h(p)s(T - T_g)}{(1 - R_s)T_r} \quad [13]$$

Où le premier terme est la puissance du laser nécessaire pour atteindre la température T à pression nulle et le second terme concerne les pertes par refroidissement dues aux échanges thermiques entre la surface et le gaz.

La variation de $h(p)$ coefficient d'échange en fonction de p est calculée à chaque pression par la mesure de la variation de la puissance seuil de fusion entre le vide et la pression considérée à partir de la figure 16. Elle est représentée sur la figure 17.

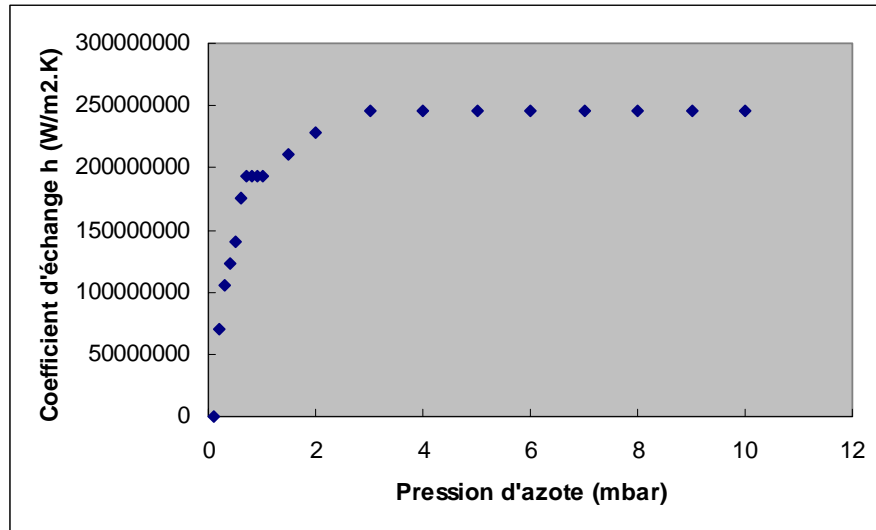


Figure 17 : Variation du coefficient d'échange de l'azote en fonction de la pression

Nota : On remarque sur la figure 16 que l'ordre de grandeur du coefficient d'échange $h(p)$ à une pression de 5 mbar est de $2,5 \cdot 10^8 W/m^2.K$. Cette valeur est bien supérieure à celle du coefficient de convection de l'azote trouvé dans la littérature³³ (2 à 10 $W/m^2.K$). Le refroidissement de la zone irradiée n'est donc de toute évidence pas dû uniquement à la convection. De plus, l'expression des pertes donnée par la relation [11] suppose implicitement un modèle d'échanges thermiques à une dimension, ce qui n'est probablement pas le cas pour un diamètre de spot aussi petit.

La connaissance de la loi de la variation $h(p)$ permet de calculer, la puissance laser nécessaire pour atteindre une température locale T sous l'impact laser à toute pression. Les figures 18 et 19 montrent la variation de la température avec la puissance laser sur les échantillons de Si et de SiO_2 (200 nm)/Si sous vide et sous 5 mbar de silane.

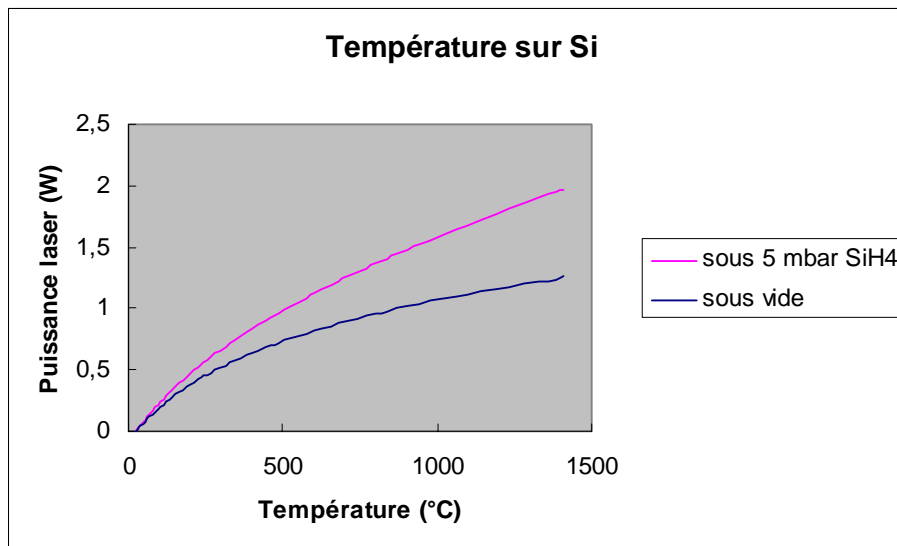


Figure 18 : Puissance laser en fonction de la température sous vide et à 5 mbar de silane pour un échantillon de Si passivé.

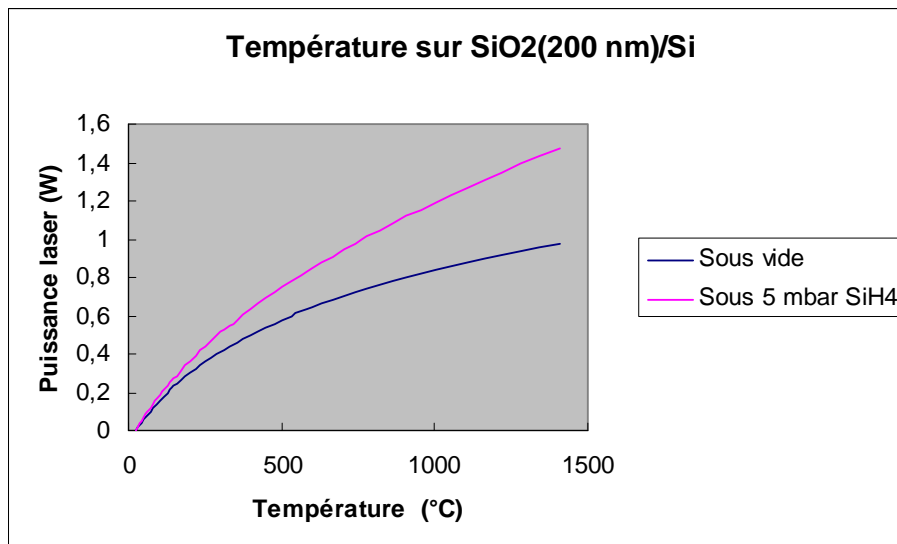


Figure 19 : Puissance laser en fonction de la température sous vide et à 5 mbar de silane pour un échantillon de Si recouvert d'une couche d'oxyde de 200 nm.

III.6.2 -Croissance sans catalyseur

Dans un premier temps, les expériences ont été réalisées sur des substrats de Si(100) sans catalyseur. Les paramètres expérimentaux sont la pression de silane, le temps d'irradiation et la puissance laser à laquelle est corrélée la température locale.

a) Echantillon Si(100) dopé $n 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ passivé

Une série de tirs à spot fixe, à pression de silane constante de 5 mbar et puissance constante a été réalisée à temps croissant.

La réaction de dépôt démarre au-delà d'un seuil de puissance de 1,6 W, correspondant à une température seuil de 1020° C. La figure 20 montre la morphologie de dépôts typiques obtenus à spot fixe. Les dépôts ont la forme d'une demi-sphère percée d'un trou au centre.

Ce cratère au centre des dépôts pourrait par exemple venir du mode du faisceau laser. En effet, si celui-ci n'est pas réglé sur le mode TEM₀₀, mais sur le mode TEM₀₁, avec une densité d'énergie nulle au centre, dans ce cas la température au centre du spot serait plus faible que sur les bords du trou. Elle passerait ainsi sous la température seuil de dépôt. Cette explication, bien que plausible, doit être rejetée puisque lors de la mesure de la puissance seuil de fusion, la fusion fait apparaître une seule tranchée et non 2 tranchées parallèles à la surface de l'échantillon.

L'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer ce phénomène est l'effet thermophorèse (ou thermodiffusion). En effet, dans un gradient de température, les molécules gazeuses sont soumises à une force d'entraînement dirigée vers les zones plus froides. Ceci provoque un appauvrissement en gaz réactif au centre du spot et donc une diminution de la vitesse de dépôt. D'autre part cet effet est amplifié par le dégagement d'hydrogène lors de la réaction de décomposition de silane. La présence d'hydrogène fait obstacle à l'arrivée des molécules de silane.

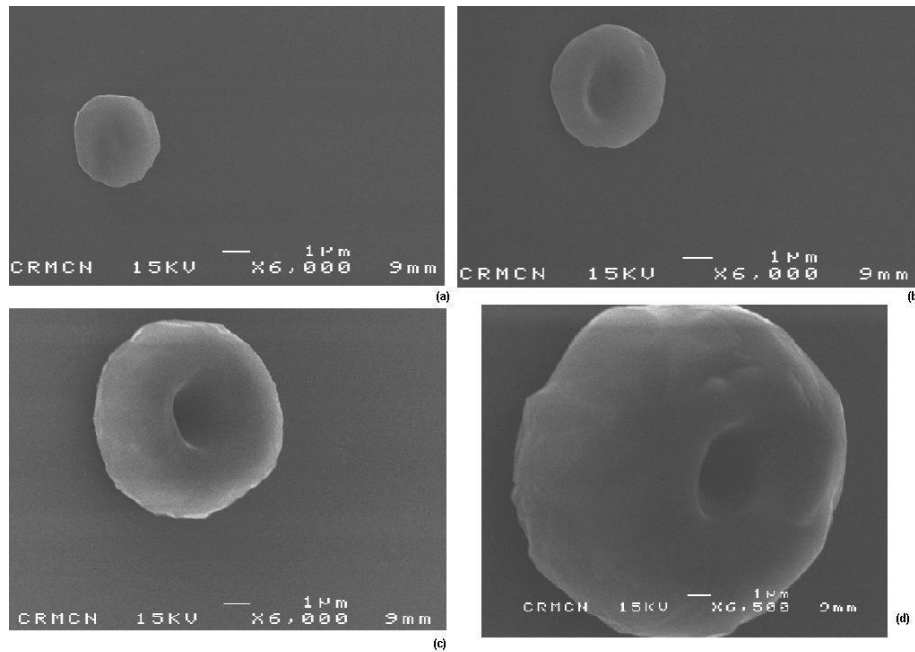


Figure 20 :Image MEB de plots de silicium sur Si (100) dopé $n 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ passivé en absence de catalyseurs sous 5 mbar de silane, la puissance seuil du laser pour la formation des plots utilisé est de 1,6 W, temps d'irradiation est de (a) 2s, (b) 5 s, (c) 10 s, (d) 20 s.

Calculons la variation du rayon r à partir du flux donné par la théorie cinétique des gaz pour un dépôt hémisphérique :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{p}{\sqrt{2\pi \cdot M \cdot k \cdot T}} \frac{\Omega}{\rho_{\text{Si}}} \cdot \eta_c \quad [14]$$

Où p est la pression du gaz, Ω est la masse atomique du silicium, M est la masse molaire du gaz, k la constante de Boltzmann, T la température du gaz, ρ_{Si} est la masse

volumique du silicium et η_c le coefficient de collage ou probabilité de collage d'une molécule venant frapper la surface sous le faisceau laser.

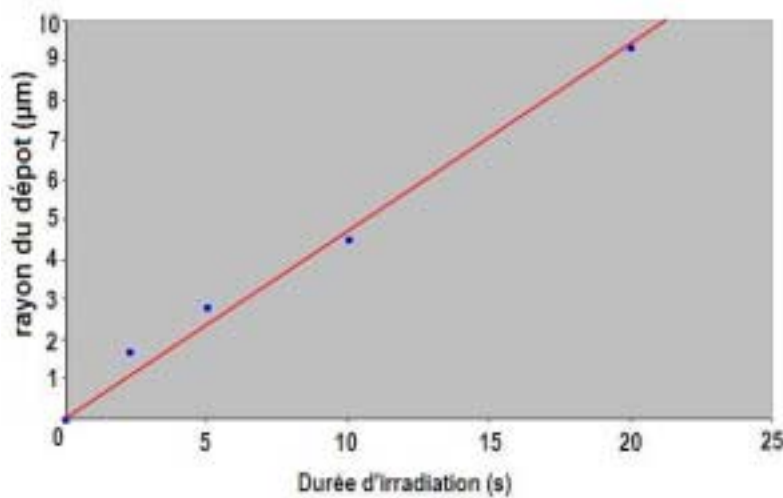


Figure 21 : Courbe représentant le rayon des dépôts en fonction du temps d'irradiation pour une pression de 5 mbar et une puissance seuil de dépôt de 1,6 W

La figure 21 représente l'évolution du diamètre du dépôt en fonction du temps d'irradiation à puissance constante. Le diamètre du dépôt augmente avec le temps d'irradiation. On trouve une vitesse de dépôt de $0,4 \mu\text{m/s}$ qui nous donne, avec ces conditions expérimentales, un coefficient de collage d'environ $\eta_c = 7,10^{-4}$. Cette valeur du coefficient de collage est en bon accord avec celle proposée dans la littérature^{34,35}, où l'on trouve un coefficient de collage de $\eta_c = 2,1 \cdot 10^{-4}$, à la pression de 130 mbar de silane à 1410°C sur substrat de silicium et $\eta_c = 7,4 \cdot 10^{-4}$, à la pression de 5 mbar de silane à 1410°C sur une couche de $1 \mu\text{m}$ de silicium polycristallins.

b) Echantillon Si(100) dopé $n 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ avec une couche d'oxyde de 2nm

A terme, nous devons déposer les nanofils de silicium sur surface isolante pour effectuer des caractérisations électriques. De manière à comprendre l'influence de la nature de la surface sur la croissance des fils, des expériences préliminaires ont été réalisées sur des substrats de Si(100) recouverts d'une couche de SiO_2 de 2 nm fabriquée par oxydation en phase liquide (échantillons de type 2). L'avantage de ce film mince est de changer la nature de la surface sans changer de façon significative les propriétés thermiques de l'échantillon qui reste basiquement du silicium.

Des expériences similaires à celle sur silicium passivé (fig. 22) ont été effectuées avec la même pression de silane (5 mbar). La puissance seuil de fusion sous vide de l'échantillon est de 1,1 W. Sous une pression de 5 mbar d'azote, ce seuil de puissance pour atteindre 1410°C passe à 1,80 W. Des tirs ont ensuite été effectués à temps constant et puissances laser croissantes. La réaction de dépôt sous silane est observable au-delà d'un seuil de puissance de 1,5 W, correspondant à une température induite estimée à 1050°C seuil voisin de celui obtenu sur silicium. Les dépôts ont la même morphologie que sur silicium. La différence de puissance seuil de dépôt (1,5 W alors qu'elle était de 1,6 W sur le silicium passivé à la même

pression) correspond au changement de réflectivité entre les deux échantillons ($R_{\text{SiO}_2}=0,27$ et $R_{\text{Si}}=0,39$).

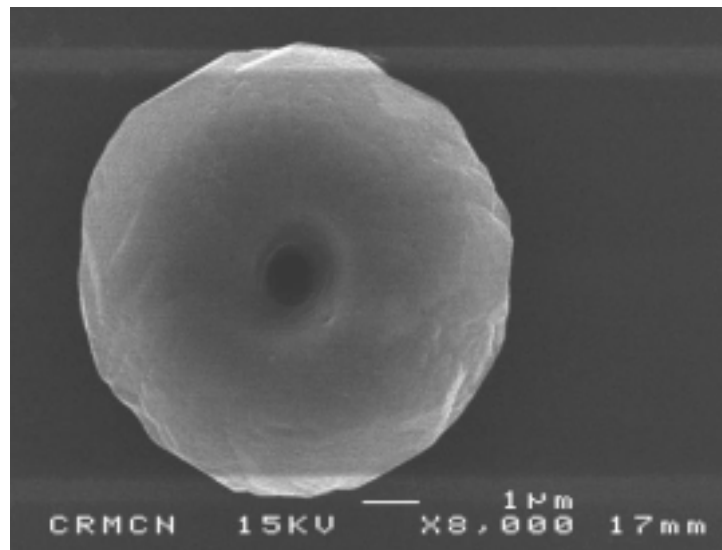


Figure 22 :Image MEB d'un plot de silicium sur Si (100) dopé $n\ 10^{14}\ \text{cm}^{-3}$ avec une couche d'oxyde de 2 nm en absence de catalyseurs sous 5 mbar de silane, la puissance seuil du laser pour la formation des plots utilisé est de 1,5 W. Temps d'irradiation par le spot laser 5 s.

c) *Echantillon SIMOX*

Une première série d'expériences a été effectuée sur des surfaces d'oxyde de silicium obtenues par retrait de la couche supérieure de silicium de l'échantillon de SIMOX. La puissance seuil de fusion est de 0,9 W sous vide et de 1,45 W sous 5 mbar d'azote. En l'absence de colloïdes d'or, les molécules de silane sont décomposées au-dessus de la puissance seuil laser de 1,2 W, correspondant à un maximum de température locale de 1050° C (Courbe de la figure 19). Ce résultat est en total accord avec les températures trouvées précédemment sur les surfaces de Si et SiO₂.

Sur la figure 23, nous pouvons voir un plot typique de silicium obtenu sur cette surface. Le temps d'irradiation est de 1 s. Le diamètre de ce plot de silicium est d'environ 3 μm, c'est-à-dire d'environ la taille du spot laser. Ce résultat concorde bien avec les résultats obtenus lors des expériences effectuées sous 5 mbar de silane sur les échantillons de silicium massifs et oxydés.

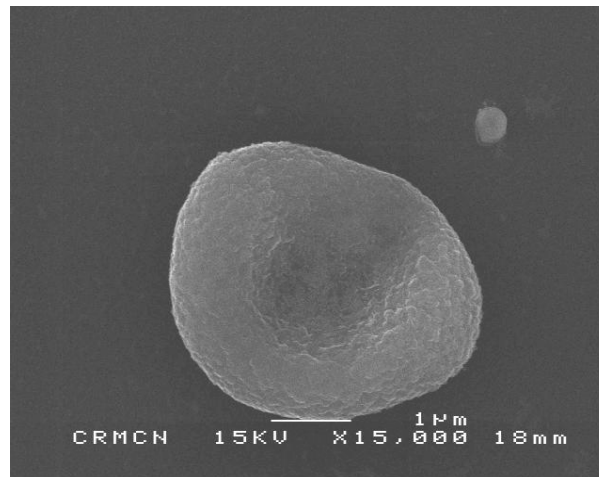


Figure 23 :Plot de silicium obtenu par décomposition de silane sous l'irradiation fixe d'un spot en absence de colloïdes d'or, avec une puissance laser de 1,2W ($T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$), pression de silane 5 mbar, temps d'irradiation 1s.

III.6.3-Croissance des nanofils de silicium sur du Si(100) dopé $n\ 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ passivé recouvert de catalyseurs d'or déposés par pulvérisation cathodique

Nous avons utilisé un échantillon de Si(100) dopé $n\ 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ passivé (échantillon de type 2) recouverts d'une couche d'or pulvérisée. Deux épaisseurs ont été étudiées 5 nm et 10 nm. La puissance seuil de fusion de l'échantillon n'est pas affectée par la présence de ces couches d'or et on trouve une puissance seuil de fusion de 1,95 W sous 5 mbar d'azote.

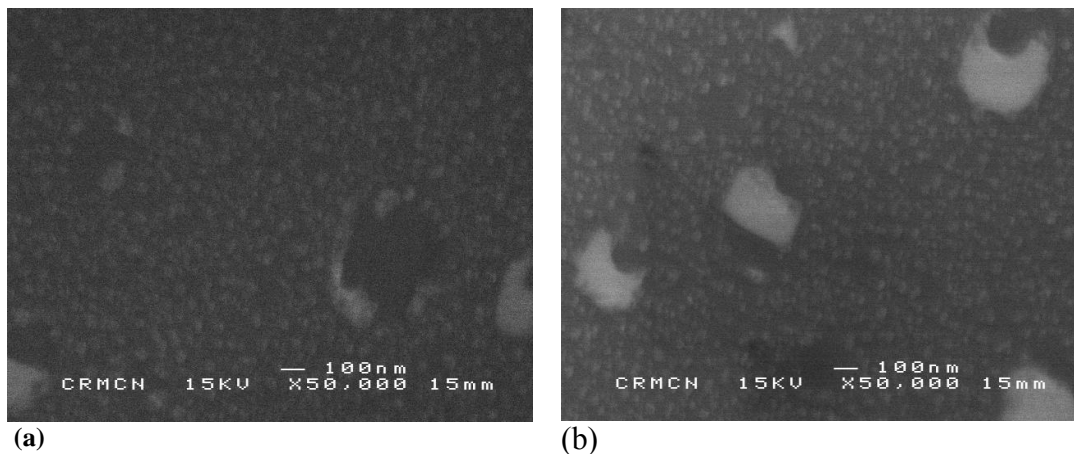


Figure 24 :Image MEB de la surface de Si (100) dopé $n\ 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ passivée ayant subi une évaporation d'or puis un recuit d'épaisseur d'or (a) 5 nm, (b) 10 nm.

Pour toutes les expériences de dépôt de silicium, la pression de silane a été fixée à 5 mbar.

- Dépôt de silicium sur film d'or de 5 nm:

On voit apparaître des plots de silicium identiques à ceux obtenus sur la même surface sans catalyseurs d'or à la même puissance seuil incidente du laser de 1,6 W. Les dépôts ont à nouveau une forme torique (fig. 25). Au dessous de cette puissance seuil de dépôt de silicium,

aucun plot n'est détecté par imagerie MEB et cela, quel que soit le temps d'irradiation du spot laser. Il n'y a donc pas de changement par rapport à la surface de silicium nue.

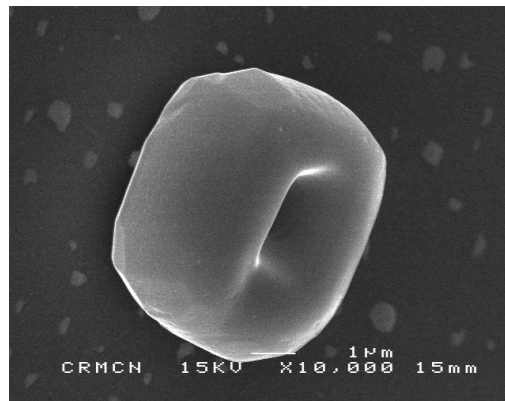


Figure 25 : Image MEB d'un plot de silicium sur Si (100) dopé $n 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ passivé avec une couche évaporée d'or de 5 nm . La pression de silane est 5 mbar, et le temps d'irradiation par le faisceau laser de 5 s.

- Dépôt de silicium sur film d'or de 10 nm :

La puissance seuil de dépôt est maintenant de 0,8 W correspondant à une température d'environ 400° C. Le travail est effectué en statique avec un temps d'exposition de l'ordre d'une seconde. Dans ces conditions expérimentales, les plots de silicium sont souvent recouverts de nanofils de silicium (fig. 26). De plus, au milieu du cratère on observe la croissance d'un whisker (fil de gros diamètre) qui se fait par le même mécanisme VLS que la croissance des nanofils. Nous discuterons plus en détail du mode de croissance de ces whiskers dans le paragraphe suivant. Pour un temps d'exposition supérieur à une seconde il y a la formation d'un plot avec nanofils. Il faut préciser également que les nanofils sont toujours formés sur les plots de silicium et qu'on n'a jamais observé des nanofils sans plot.

La présence de catalyseurs d'or a clairement abaissé la température seuil de formation des plots de silicium et a induit la formation de nanofils.

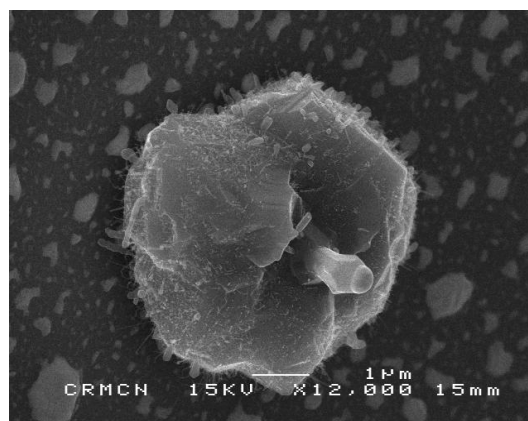


Figure 26 :Image MEB d'un plot de silicium sur Si (100) dopé $n 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ avec une couche d'or de 10 nm après recuit sous 5 mbar de silane, la puissance seuil du laser pour la formation des plots utilisé est de 0,8 W. Temps d'irradiation par le faisceau laser 1 s.

Leur diamètre varie de 20 nm à environ 100 nm et leur longueur est typiquement de quelques centaines de nanomètres (fig.27). Le temps d'irradiation est de l'ordre de la seconde, ce qui implique que la vitesse de croissance de ces nanofils est de l'ordre d'une centaine de nanomètres par seconde.

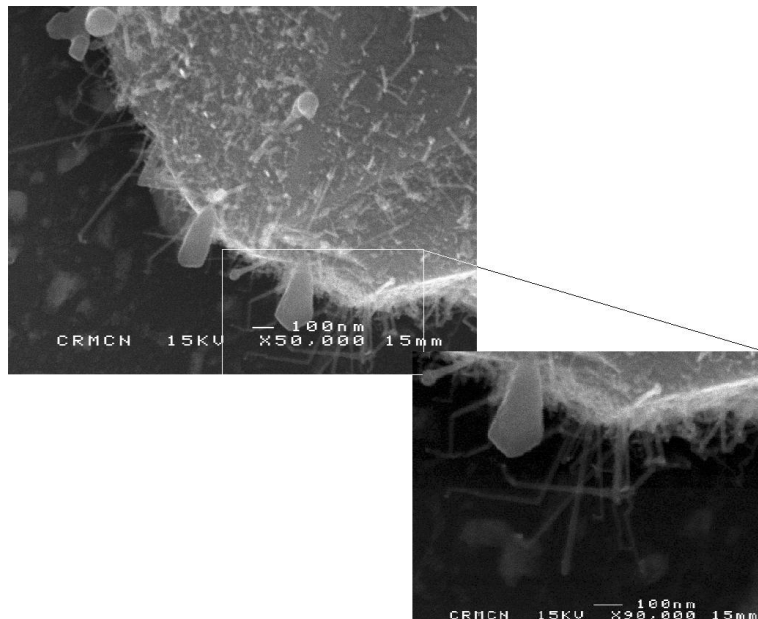


Figure 27 : Images MEB de nanofils croissant sur la surface des plots de silicium sur une surface recouverte d'une évaporation d'or de 10 nm sous 5mbar de silane

Il est donc possible de faire croître des nanofils de silicium par le mécanisme VLS sur surface de Siensemencée d'agrégats d'or. Cependant, la méthode d'ensemencement de la surface avec le catalyseur d'or par pulvérisation cathodique ne permet pas un bon contrôle du diamètre des nanofils de silicium qui dépend de la taille des agrégats d'or. De plus, il n'y a pas de sélectivité entre le Si et le SiO_2 dans ce procédé d'ensemencement, la surface étant entièrement recouverte de catalyseurs d'or. Nous avons donc décidé d'abandonner ces techniques et essayé l'ensemencement par solution colloïdale d'or.

III.6.4– Croissance de nanofils de silicium sur simox

Nous venons de voir que des nanofils de silicium peuvent être obtenus sur surface de Si. Nous cherchons à fabriquer des nanofils de silicium sur des surfaces de SiO_2 comportant des motifs de test de silicium, afin de connecter les extrémités des nanofils. Nous avons utilisé des solutions colloïdales d'or dont la préparation a été décrite précédemment au chapitre VI.4.1., pour ensemenecer la surface.

L'idée sous-jacente étant de relier les marches de silicium par des nanofils, le faisceau laser est déplacé à la surface de l'échantillon perpendiculairement au marches de silicium, dans le but d'initier la réaction sur une marche de silicium et de diriger la croissance vers la marche suivante.

Plusieurs allers-retours du faisceau sont effectués à différentes puissances allant de 0.1 W à 0.22 W sur les marches avec une vitesse constante de balayage de $1\mu\text{s}$. La puissance seuil de dépôt de plot de silicium est de 0.16 W (Fig.28). Ce seuil correspond à une température seuil de dépôt d'environ 130°C (Fig.15), température seuil bien inférieure à celle observée pour le dépôt de silicium, en absence d'agrégats d'or. La formation de nanofils de silicium par le mécanisme VLS doit démarrer au-dessus de 363°C , température de formation

de l'eutectique Au-Si. Elle est habituellement étudiée au-dessus de 500 °C^{36,37}. Le seuil de température correspondant à la température de la formation de l'eutectique Au-Si est bien plus haut que le seuil de 130° C calculé au-dessus. Cette différence peut avoir deux origines :

- la réflectivité de la surface dépend en fait de la température (elle augmente avec la température de quelques pour cents), alors que nous l'avons considérée comme constante dans les calculs précédents. Cependant la prise en compte de cette variation n'augmenterait notre température seuil que d'une dizaine de degrés. Ce n'est donc là l'origine de l'erreur.
- Les calculs de température ont été faits pour des surfaces infinies de SiO₂/Si. Le rayonnement est absorbé par la couche enterrée de Si et la surface de SiO₂ est chauffée par propagation de la chaleur à travers son épaisseur. Dans le cas présent, la réaction démarre sur surface comportant des motifs de silicium ultramines (42 nm) sur surface de SiO₂/Si. Les calculs ne sont donc plus valides. La réaction démarre lorsque le faisceau arrive sur une marche de silicium. A cet endroit, la marche absorbe le rayonnement laser et s'échauffe localement. La marche est positionnée sur une surface d'isolant thermique de SiO₂, ce qui fait que sa température est certainement plus élevée que celle calculée.

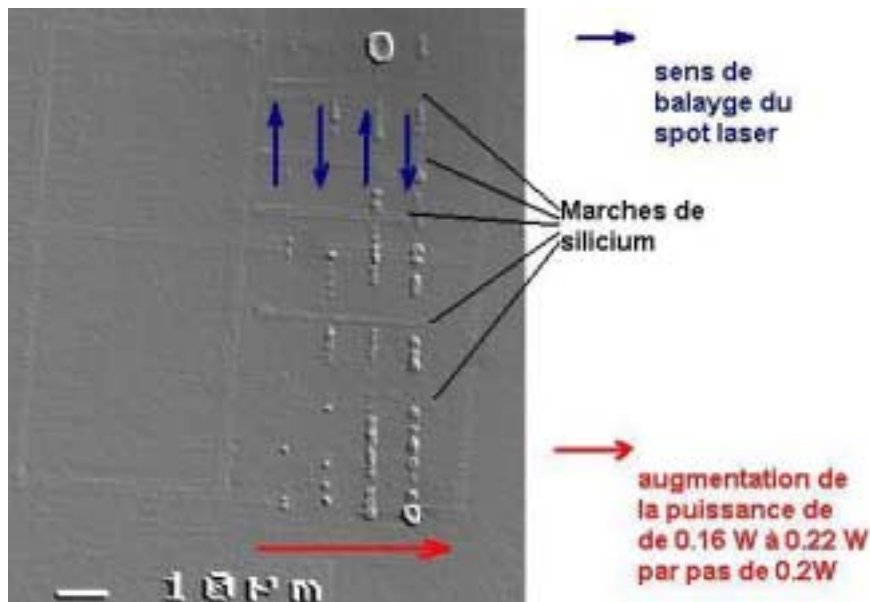


Figure 28 : Croissance de plots discontinus silicium entre les marches de Si à différentes puissances sous 5 mbar de silane.

d) Connexion des nanofils de silicium

La dernière étape a été de balayer avec le faisceau laser à différentes vitesses de balayage pour essayer de connecter deux plots de silicium avec un ou plusieurs nanofils de silicium. Le balayage du faisceau laser est effectué perpendiculairement aux lignes de silicium préfabriquées sur l'échantillon d'oxyde (fig.14).

La figure 29 montre les résultats obtenus lors d'expériences effectuées pour connecter deux plots de silicium. Sur la partie droite inférieure de la figure 29, on peut voir une marche cristalline de silicium (contraste clair) sur la surface d'oxyde (contraste sombre). Les colloïdes

d'or sont principalement présents le long des marches de silicium. Une ligne de silicium discontinue a été déposée, sous forme de plots par décomposition du silane sous faisceau laser, en déplaçant le spot laser perpendiculairement aux marches de silicium comme indiqué sur la figure 29.

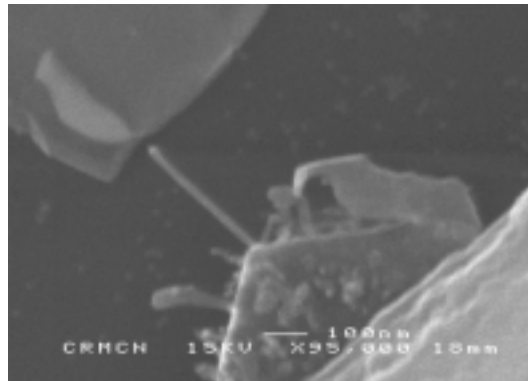


Figure 29 : Images MEB de connexion de deux plots de silicium connectées par un nanofil croissant au bord d'une marche de silicium avec une extrémité connecté à un plot de silicium et l'autre extrémité séparé par 5 nm d'un autre plot de silicium, conditions expérimentales : puissance du laser de 0,2 W, pression de silane de 5 mbar et vitesse de balayages 5 $\mu\text{m/s}$.

Cependant, il n'a pas été possible de finaliser cette étude car le procédé est difficilement contrôlable. En effet, une fois la phase de nucléation initiée, la croissance des plots est très rapide. Le seuil moyen de contrôler le procédé serait donc de doter l'équipement d'un moyen de détection in-situ de nucléation et de contrôler le temps d'irradiation (très court) après cette phase de nucléation.

Comme les lignes de silicium lors de l'écriture sont discontinues et que l'espacement entre les plots peut être contrôlé par la vitesse de balayage du spot laser, on peut espérer parvenir à rapprocher au maximum deux plots de silicium sans qu'ils puissent se toucher, et les relier par un nanofil. Le problème est que nous sommes limités à des espacements entre plots de silicium de l'ordre de 1 μm , ce qui nous oblige à augmenter la longueur des nanofils (fig.30). Pour remédier à ce problème, nous avons travaillé à des pressions de silane beaucoup plus importantes.

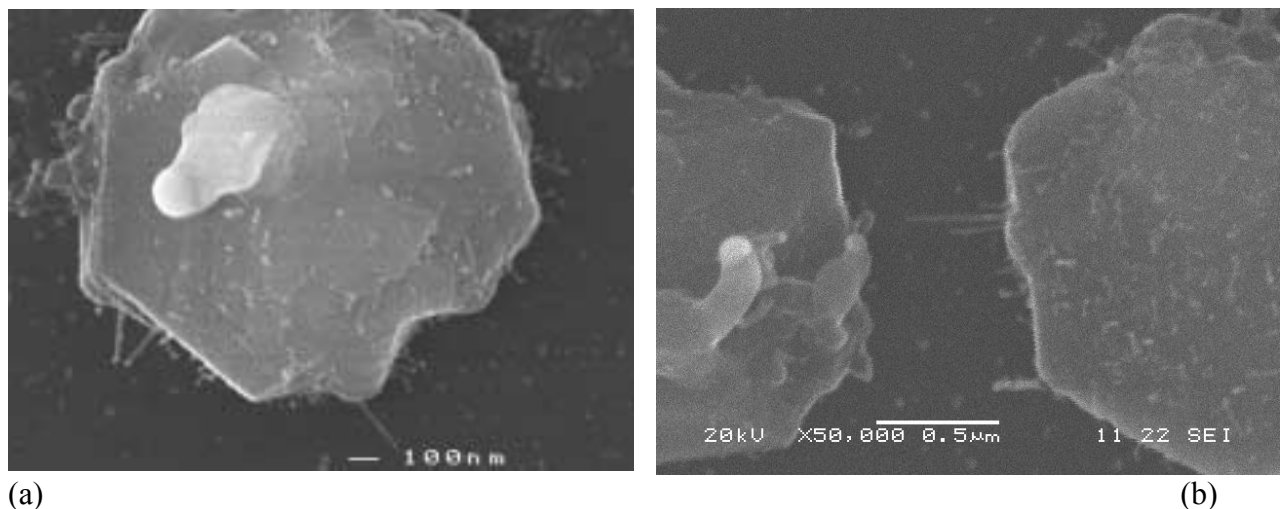
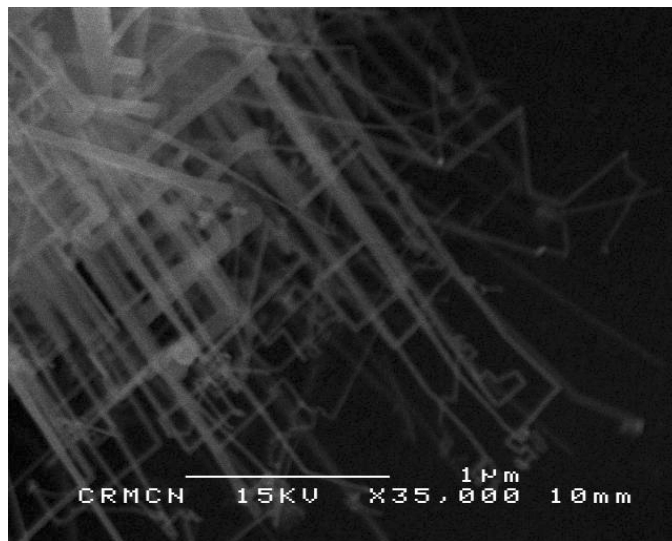


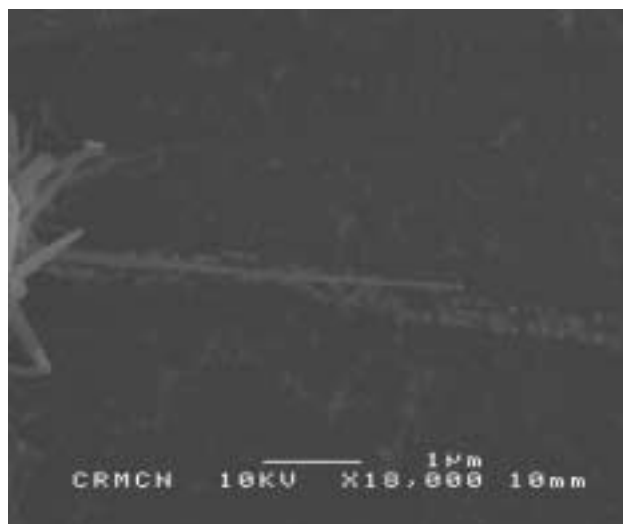
Figure 30 :

Analyses MEB du dispositif de silicium obtenu par LCVD de silane en présence de colloïdes d'or (a) la puissance laser est de 0,2 W, le temps d'irradiation est de 1 s, et la pression de silane est de 5 mbar. (b) Zoom des nanofils entre deux plots de silicium.

Nous avons fait croître des nanofils de silicium à des pressions de silane de 100 mbar. Typiquement le diamètre des nanofils de silicium est compris entre 20-30 nm et la longueur de ces nanofils obtenus est de l'ordre de 1-2 μm (fig.31).



(a)



(b)

Figure 31 : Analyses MEB du dispositif de silicium obtenu par LCVD de silane en présence de colloïdes d'or (a) la puissance laser est de 0,2 W, le temps d'irradiation est de 1s, et la pression de silane est de 100 mbar. (b) Zoom d'un nanofil de silicium de 3 μm de long et de 20 nm de diamètre au bord d'une marche de silicium.

III.6.5 Caractérisation des nanofils de silicium

a) *Composition*

La composition des nanofils a été analysée par EDX. Les analyses ont été effectuées sur le whisker croissant sur les plots de silicium (fig.30 (a)) avec une taille de sonde du faisceau d'électron de 2 nm. On détecte avec l'EDX une présence d'or à l'extrémité de ce whisker (fig. 32 (a)) tandis que les spectres acquis sur le plot loin de l'extrémité montre clairement que la présence du silicium pur (fig. 32 (b)). Cette observation est parfaitement en accord avec les compositions prévus dans la croissance des nanofils par le mécanisme VLS^{38,39}.

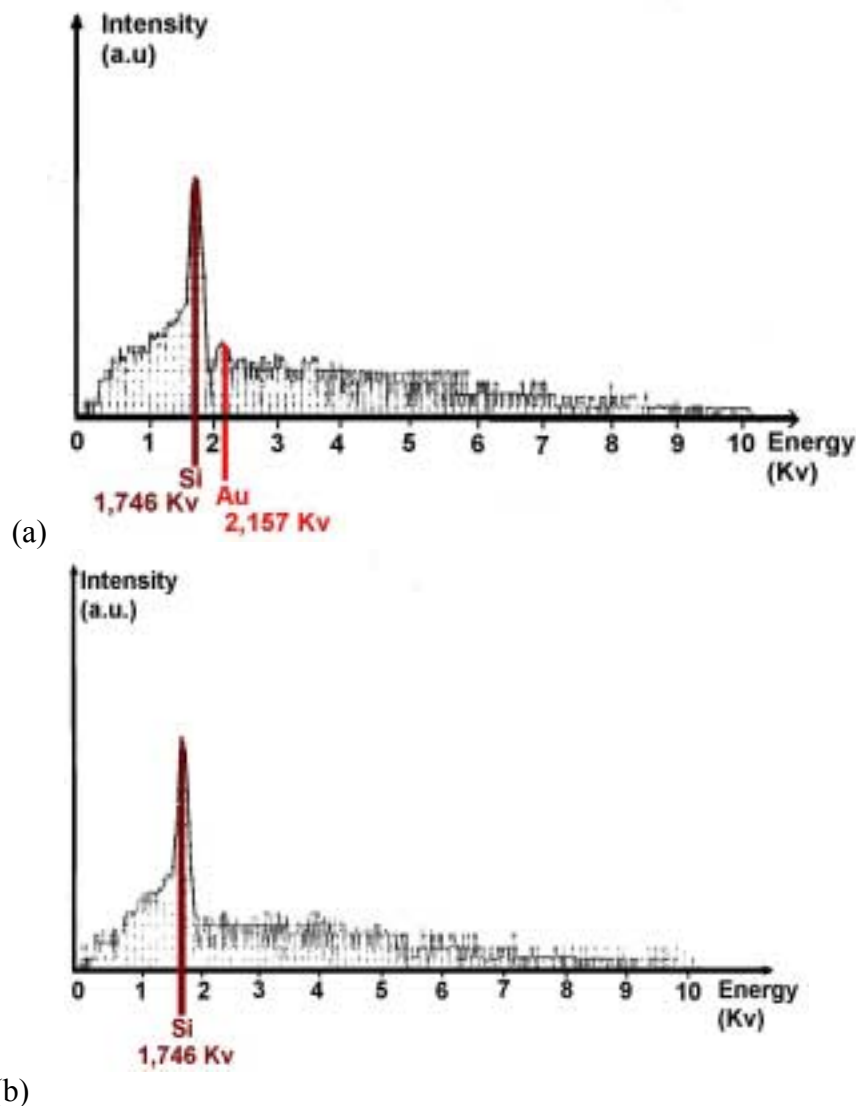


Figure 32: Analyses EDX des Si NWs. (a) spectre de l'extrémité d'un nanofil de silicium. (b) spectre sur le plot de silicium.

b) *Structure de ce nanofils*

Des analyses HRTEM (High Résolution TEM) ont été effectuées sur ces nanofils de silicium afin d'en déterminer la structure. On peut voir sur la figure 33 clairement le caractère

monocristallin du nanofil de silicium et le caractère polycristallin de l'or, comme en témoigne la présence de franges de Moiré sur la figure 33 (a) et (b). La mesure de la distance interatomique sur l'image (c) donne une distance de 3,12 Å, correspondant à la distance interatomique $d_{111}=3,138$ Å du silicium. La mesure de la distance interatomique sur l'image c donne une distance de 2,26 Å, correspondant à la distance interatomique $d_{111}=2,355$ Å de l'or.

Le nanofil est recouvert d'une gaine d'oxyde (fig.33 (d)), provenant de l'exposition de l'échantillon à l'air entre la fabrication dans la chambre CVD laser et l'introduction dans l'enceinte HRTEM.

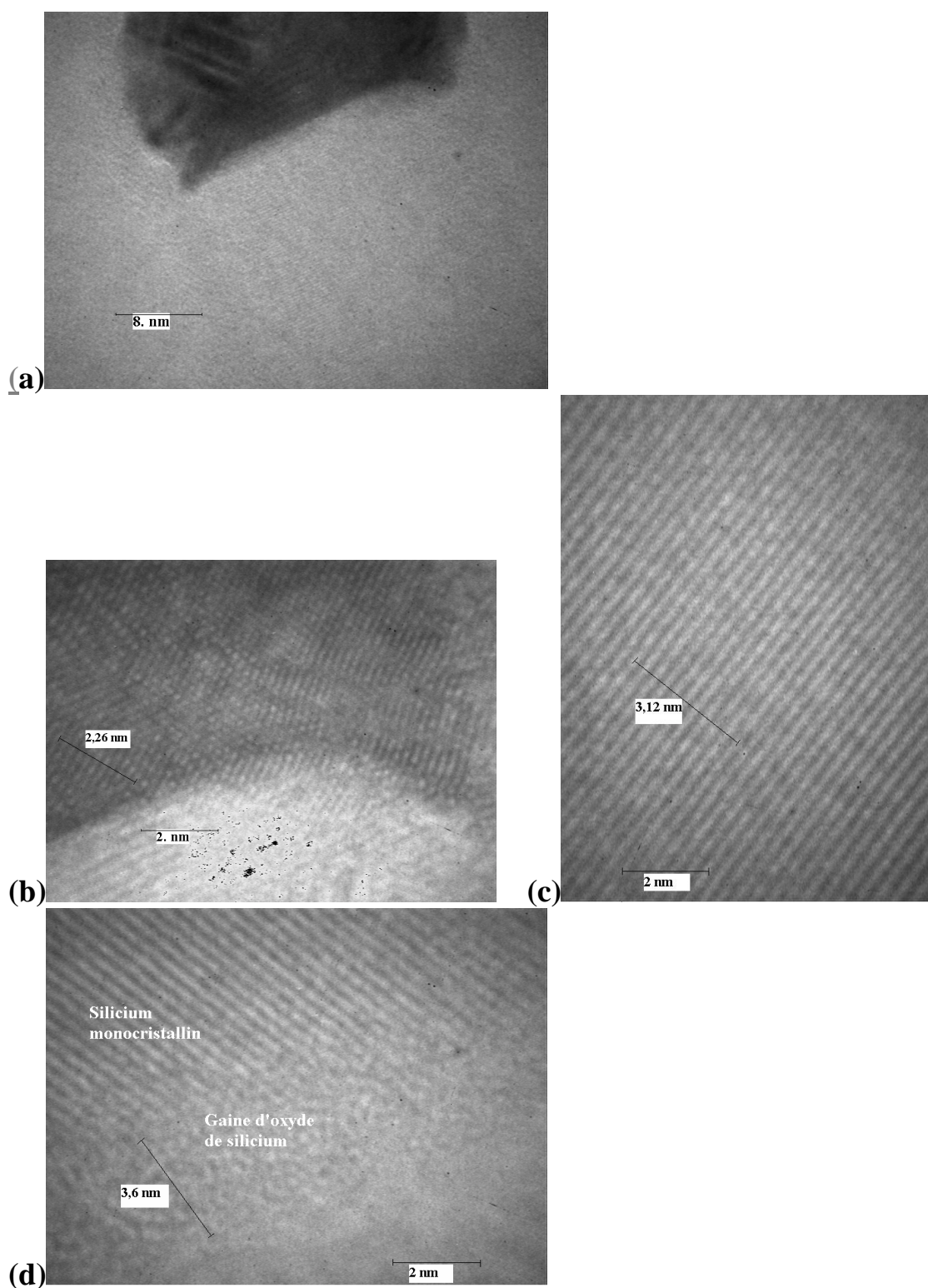


Figure 33 : Images HRTEM d'un Si NW. (a) vue générale du nanofil de silicium. (b) Image de l'agrégat d'or au bout du nanofil (c) Image du silicium de cœur monocristallin (d) Image de la gaine de silicium entourant le nanofil.

III.7 – Discussion

III.7.1 – Mécanisme de croissance des nanofils sous LCVD

Dans le domaine de la croissance des nanofils à basse température, on observe la formation de terrasses parallèlement à la surface du substrat, comme on peut le voir sur la figure 30 (a). Comme il y a toujours la formation des nanofils sur les plots, le dépôt se fait forcément par le mécanisme VLS et tout le silicium alimentant le dépôt passe par la phase liquide de l'alliage Au-Si. Le mécanisme le plus probable de la croissance des nanofils sur la terrasse d'un plot se fait en trois étapes : Formation d'une goutte micrométrique, croissance des plots en terrasse puis croissance des nanofils.

La formation de la goutte micrométrique est liée au phénomène de thermodiffusion. En effet, sous l'impact laser et sous pression du gaz de silane, les atomes de Si adsorbés en surface vont diffuser dans les particules d'or et vont former des nanogouttelettes Au-Si (fig.34 (b)). Ces nanogouttelettes, sous le gradient thermique du laser, vont diffuser sur la surface par l'effet de thermodiffusion (fig.34 (c)), puis vont coalescer entre elles par capillarité pour former une grosse goutte d'alliage Au-Si (fig.34 (d)).

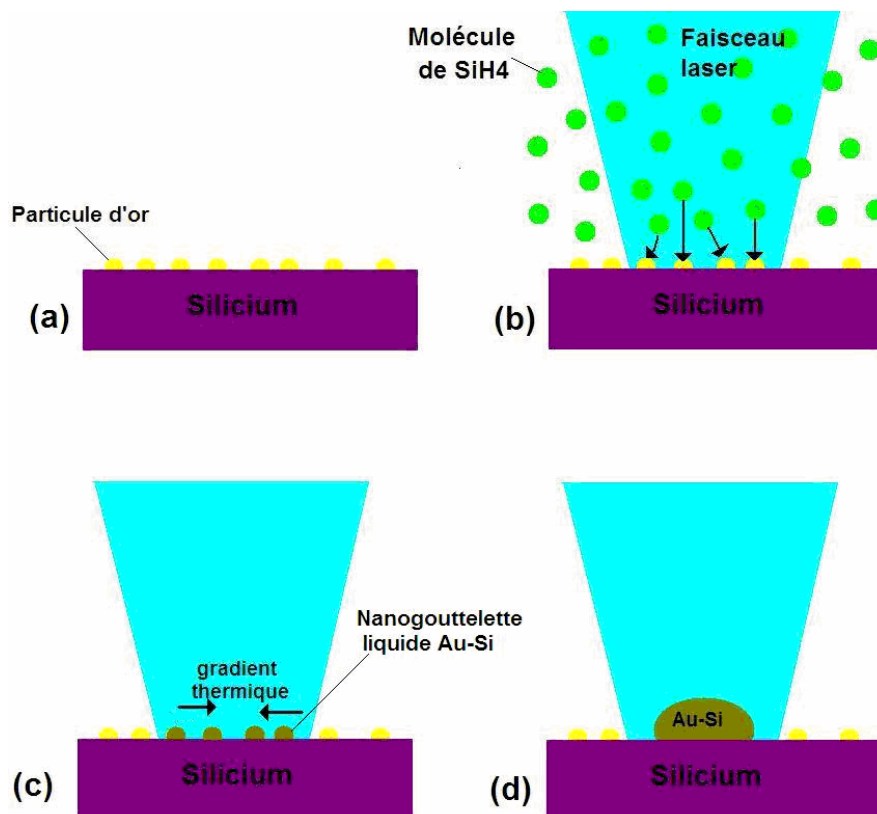


Figure 34 : Formation de la phase liquide sous l'impact laser.

Le silicium nécessaire à la fabrication de la terrasse vient de la goutte Au-Si, lorsque celle-ci est saturée. Sur la figure 35 est schématiquement présenté l'évolution des terrasses à différents temps. Après la germination à t_1 , on a le silicium qui vient du silane, qui va diffuser

en surface du substrat pour former des terrasses de silicium, dans la zone de température plus basse que celle du centre du spot. Il peut aussi se former d'autres terrasses sur les premières terrasses (fig.35 (d)), tant que le laser chauffe la surface.

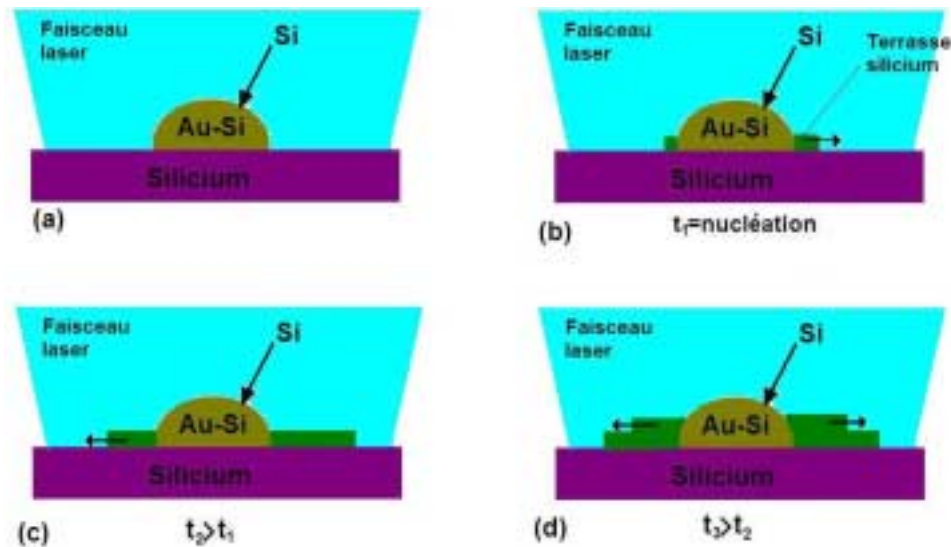


Figure 35 : Formation des terrasses de silicium.

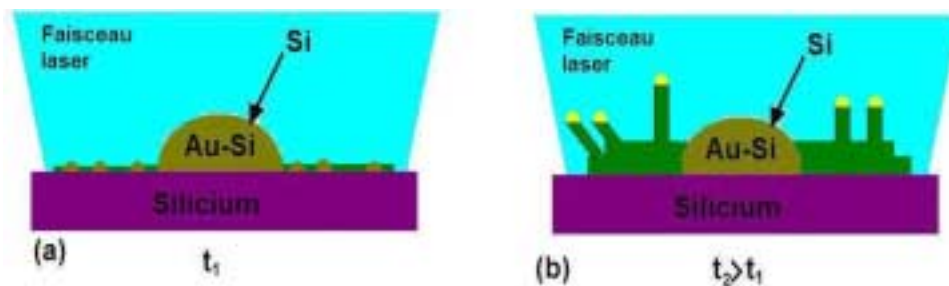


Figure 36 : Formation des nanofils de silicium

Comme les nanofils sont sur la surface des terrasses, l'hypothèse la plus probable est que la formation des nanofils se produit, à partir d'agrégats d'or non coalescés se trouvant entre l'alliage liquide Au-Si et le bord du spot laser, donc dans une zone plus froide (fig. 36 (a)).

Dans cette zone :

- il y a moins d'apport de silicium venant du silane dû à l'abaissement de la température⁴⁰, rappelons que nous travaillons en régime transitoire, c'est-à-dire que la température augmente en fonction du temps.
- La concentration en silicium et la température dans les nanoparticules sont inférieures à celles du liquidus données par le diagramme de phase Au-Si de la figure 3.

- Les agrégats d'or sur la surface de silicium restent en phase solide (car ils se trouvent dans la zone la plus froide du spot laser) depuis la formation de la grosse goutte liquide Au-Si jusqu'à la formation des terrasses de silicium qui les englobent.

Au fur et à mesure du temps, les nanoparticules d'or non coalescées dans cette zone vont devenir liquides pour former des nanogouttelettes Au-Si dû à l'augmentation de la température et de la concentration en silicium. En effet, l'apport du silicium par diffusion en surface du substrat puis par décomposition de silane fait baisser la température de fusion des nanoparticules, donc fait passer ces dernières en état liquide. Ces nanoparticules deviennent donc à leur tour un puits de silicium puis une source pour la croissance des nanofils par le mécanisme VLS (fig. 36 (b)).

La direction de croissance de ces nanofils est imposée par l'anisotropie de la surface de silicium duquel il part comme on peut le voir sur la figure 37.

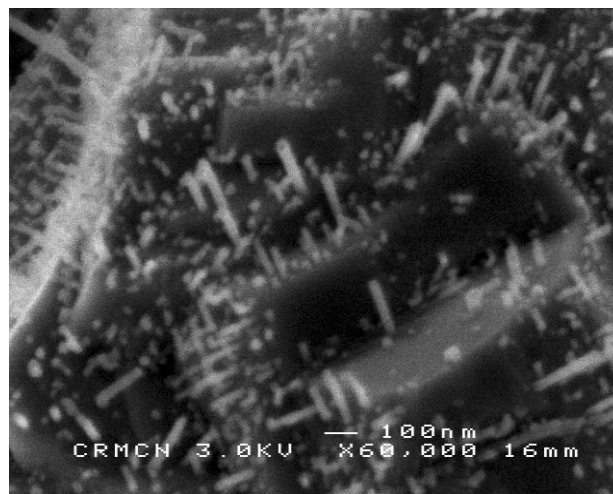


Figure 37 : Image MEB de nanofils de silicium croissant de terrasses de silicium

A l'arrêt du laser, la grosse goutte d'alliage Au-Si au centre du spot laser se solidifie et forme un whisker par le mécanisme VLS. Son diamètre est très important, de l'ordre de quelque centaine de nanomètre avec au bout un plot d'or provenant de la grosse goutte Au-Si (fig. 38).

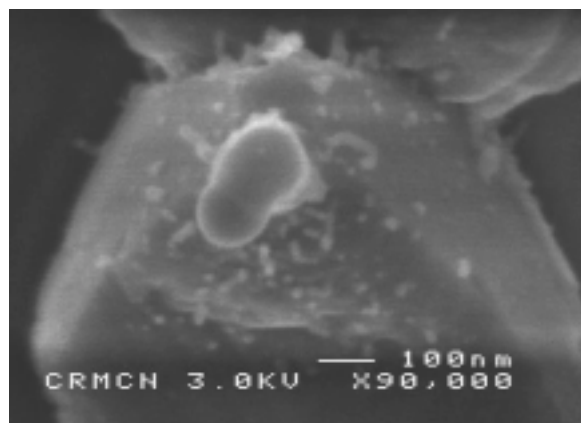


Figure 38 : Image MEB de plot de silicium avec un gros nanofil au centre.

Lorsque le faisceau laser se déplace sur la surface de silicium, la vitesse à laquelle on apporte le silicium dans la goutte d'alliage Au-Si est trop faible par rapport à la vitesse de déplacement du faisceau laser, on forme une ligne discontinue composée de plots de silicium et sur chaque plot de cet ligne, on observe un whisker décentré (fig. 39). Lors du balayage du faisceau, le point le plus chaud, donc la grosse goutte d'alliage Au-Si est déplacé du centre du plot de silicium vers le bord du plot. Sur quelques plots, on peut même voir ces whiskers sont décentrés et inclinés suivant la direction de balayage du faisceau laser (fig.39 (b))

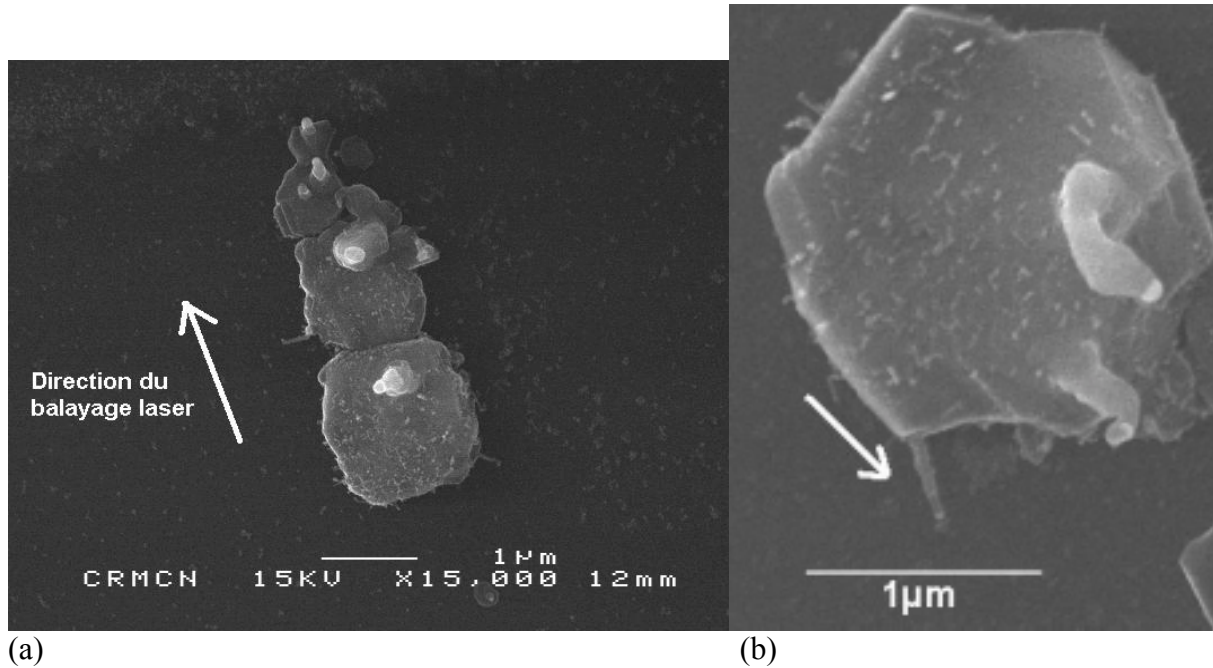


Figure 39: Image MEB de plot de silicium avec un gros nanofil (a) décentré vers le bord (b) gros nanofil décentré et incliné suivant la direction du faisceau.

III.7.2 – Flux de silicium

Nous nous sommes posé la question de savoir si le flux de silicium est suffisant pour que toutes les nanoparticules d'or sous le faisceau laser deviennent un alliage liquide puis coalescent en formant une grosse goutte.

En partant de la théorie cinétique de gaz, on peut calculer le nombre d'atomes d'or et de silicium contenus sous le spot laser. Le flux de gaz réactif sous l'impact laser est donné par la relation suivante :

$$\phi = \frac{p \cdot N_{Avogadro}}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad [15]$$

Avec p la pression et T la température du gaz, N_A le nombre d'Avogadro, M la masse molaire du gaz réactif et R la constante des gaz parfaits.

On trouve Φ_{SiH_4} de $2,8 \cdot 10^{24}$ molécules/s.m².mbar. Le nombre de molécules de silane n_{SiH_4} frappant la surface sous le spot laser est de $2 \cdot 10^{11}$ molécules/s.mbar. En multipliant ce flux par le coefficient de collage η_c de $2 \cdot 10^{-4}$ le nombre d'atomes de silicium disponible par seconde et par mbar, on trouve un nombre de $4 \cdot 10^7$ atomes de Si/s.mbar.

Le nombre d'atomes d'or disponibles dans la surface de réaction est donné par :

$$n_{\text{Au}} = N \times V_{\text{Au}} \times \frac{\rho_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}} \times N_{\text{Avogadro}} \quad [16]$$

Avec N le nombre de colloïdes d'or contenu dans un rayon de $1 \mu\text{m}$ (10000 colloïdes), V_{Au} est le volume de l'agrégat d'or, ρ_{Au} densité de l'or et M_{Au} la masse molaire atomique de l'or.

Sous l'impact laser, $2,4 \cdot 10^9$ atomes d'or sont présents avant réaction. Pour que tout soit liquide, il faut incorporer en 1s $1,2 \cdot 10^9$ atomes de silicium, sachant qu'il faut 30% de silicium dans l'or à la température d'eutectique pour que l'alliage devienne liquide (voir le diagramme de phase figure 3). Il faudrait pour cela travailler à 30 mbar de silane. Cette valeur est un ordre de grandeur différent de la pression de silane utilisée (5 mbar). Cette différence peut venir de la convection naturelle (plus la thermodiffusion), qui augmenterait le flux de silane. La convection est d'origine thermosolutale, car en plus du gradient thermique il y a un gradient de concentration en hydrogène (une source d'hydrogène se crée due à la décomposition de silane) à la surface de l'impact laser.

III.7.3 – Cinétique de croissance des nanofils

E. I. Givargizov a étudié en détail la technique de croissance cristalline sous mécanisme VLS ⁴¹ en 1975. Dans le procédé Vapeur-Liquide-Solide, il existe un effet de taille de Gibbs-Thomson qui place une limite inférieure aux diamètres des nanofils qui peuvent être réalisés sous un ensemble de conditions données. Selon cet effet la sursaturation en fonction du diamètre du nanofil, d , peut être donnée par :

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0 - 4 \frac{\Omega \alpha}{d} \quad [17]$$

Où :

- $\Delta\mu$ est la différence de potentiel chimique du Si entre la phase nutritive (vapeur) et le nanofil pour un passage via une interface courbe (goutte).
- $\Delta\mu_0$ est la différence de potentiel chimique du silicium entre la phase nutritive et le nanofil pour une interface plane
- Ω est le volume atomique du silicium
- α est l'énergie libre spécifique de la surface du nanofil.

Cette relation montre que la croissance s'arrête en dessous d'un diamètre critique d_c correspondant à $\Delta\mu=0$. Ce diamètre est donc donné par la relation suivante :

$$\frac{\Delta\mu_0}{kT} = \frac{4\Omega \alpha}{kT} \frac{1}{d_c} \quad [18]$$

Avec k la constante de Boltzmann et T la température. Le diamètre critique typique de l'alliage est d'environ quelques dizaines de nanomètres.

Lorsque le diamètre du catalyseur est au-dessus du diamètre critique, d_c , le nanofil croît avec une vitesse, V . La loi cinétique donnant la dépendance de la vitesse de croissance, V , en fonction de la sursaturation $\frac{\Delta\mu}{kT}$ est établie par Givargizov⁴¹:

$$V = b \left(\frac{\Delta\mu}{kT} \right)^2 \quad [19]$$

Où b est un coefficient indépendant de la sursaturation. En substituant $\Delta\mu$ de l'équation [17] et en utilisant l'équation [18] dans l'équation [19], on obtient :

$$V^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\Delta\mu}{kT} \right) b^{\frac{1}{2}} = \frac{4\Omega\alpha}{kT} b^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{d_c} - \frac{1}{d} \right) \quad [20]$$

Des mesures ont été effectuées sur deux plots différents réalisés dans les mêmes conditions expérimentales (pression SiH_4 de 5 mbar, temps constant de 1 s, et puissance de 0,8 W sur un même échantillon de silicium passivé recouvert d'une couche d'or de 10 nm) (fig. 40). Pour chaque plot, on voit que la dépendance $V^{1/2}$ ($1/d$) est linéaire (fig. 41), donc en bon accord avec l'équation [20]. La différence entre les deux pentes vient probablement de l'incertitude sur la mesure de Δt , le temps de croissance après nucléation.

Les coefficients cinétiques calculés à partir des pentes, dont les valeurs sont $0,73 \cdot 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}$ pour les nanofils issus du plot 1 et $0,63 \cdot 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}$ pour les nanofils issus du plot 2. Pour déterminer b , nous prenons un coefficient $\alpha = 1,61 \cdot 10^{-2} \text{ J/m}^2$ trouvé dans la littérature⁴².

	d_c (nm)	Pente	b (cm/s)
Plot 1	13	$0,73 \cdot 10^{-11}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
Plot 2	10	$0,63 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$

On peut donc estimer que le diamètre critique d_c est compris entre 10 nm et 13 nm. A partir des pentes (fig.41), on en déduit un coefficient cinétique, b moyen de $2,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm/s}$. Dans la littérature⁴², on trouve un coefficient b de $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$. Cette différence peut venir de la différence du gaz précurseur utilisé, ou de la différence de la température du travail (1000° au lieu de 400° C).

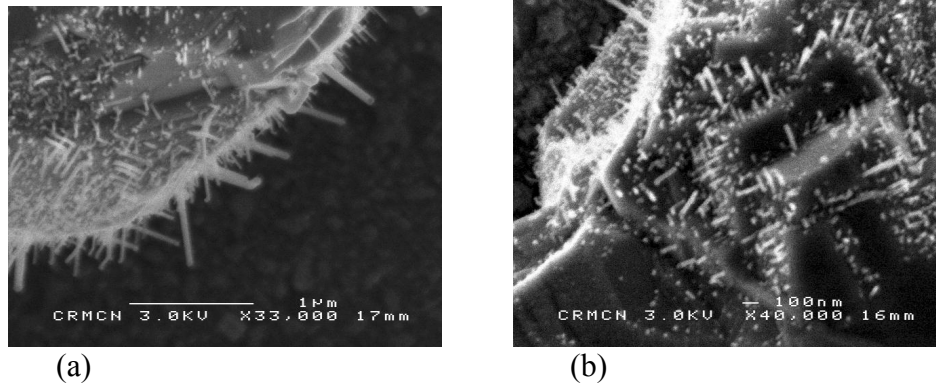


Figure 40 :Image MEB de deux plots de silicium recouvert de nanofils obtenus dans les mêmes conditions expérimentales.

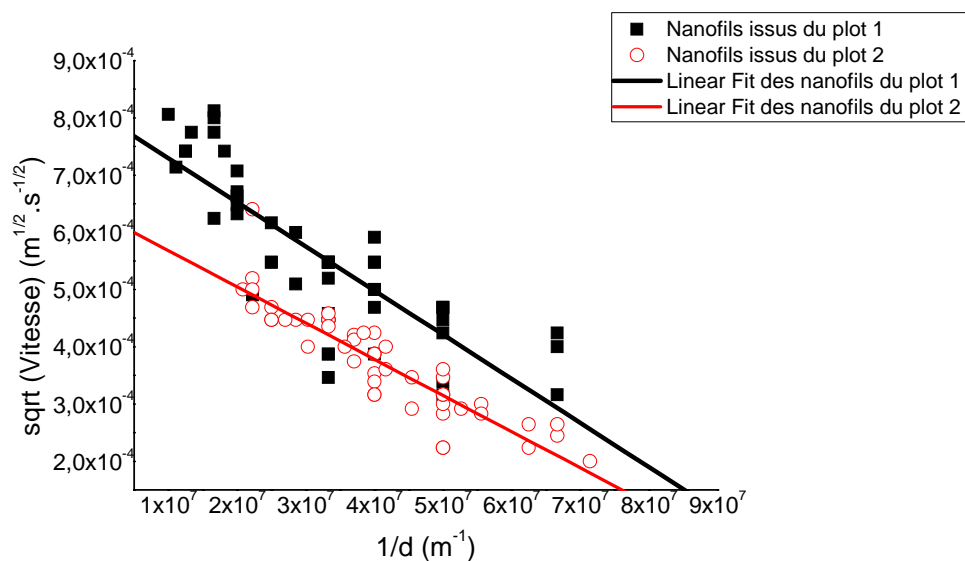


Figure 41 :Variation de la racine de la vitesse de croissance des nanofils mesurée sur deux différents plots de silicium en fonction de l'inverse de leurs diamètres.

III.7.4 – Coefficient de collage

Supposons que notre nanofil ait la morphologie schématisée comme sur la figure 42.



Figure 42 :Schéma d'un nanofil de silicium

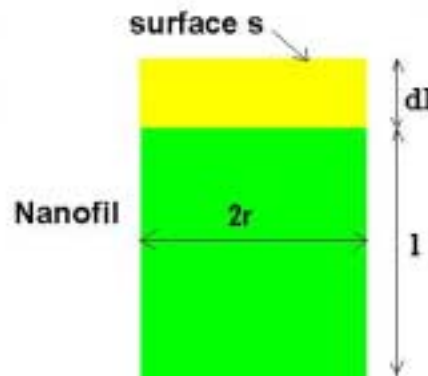
L'agrégat d'or à l'extrémité du nanofil est assimilé à un hémisphère de rayon r . Le nombre N de molécules de silane par unité de temps et de surface qui viennent au contact de cette particule d'or peut être calculé à partir de la théorie cinétique des gaz. Si on néglige la convection et la thermodiffusion :

$$\frac{dN}{dt} = F \times S = \frac{p}{\sqrt{2\pi \cdot M \cdot kT}} \times 2\pi r^2 \quad [21]$$

Où p est la pression, M la masse molaire, k la constante de Boltzmann et T la température du gaz et F le flux de molécules et S la surface de la calotte d'or.

Pour avoir le nombre d'atomes de silicium n intégrés dans la goutte d'alliage Au-Si par unité de temps $\frac{dn}{dt}$, il suffit de multiplier ce flux par la probabilité de décomposition de la molécule de silane η_{VL} sur la surface hémisphérique de la particule d'or. En fait, en état stationnaire de la croissance d'un nanofil, le flux de silicium à l'interface vapeur-liquide est égal à celui de l'interface liquide-solide. Comme la cinétique de croissance est contrôlée par l'étape la plus lente, soit la solidification du silicium⁴², alors c'est le coefficient de collage à l'interface solide-liquide, η_{LS} , qui contrôle la croissance. Ainsi dans notre calcul η_{VL} est remplacé par η_{LS} .

$$\frac{dn}{dt} = F \times S \times \eta_{LS} = \frac{p}{\sqrt{2\pi \cdot M \cdot kT}} \times 2\pi r^2 \times \eta_{LS} \quad [22]$$



Considérons un volume dV de nanofil de hauteur dl . Le nombre d'atomes de silicium contenus dans ce volume est donné par la relation suivante :

$$dn = \rho_{Si} \times \frac{1}{m_{Si}} \times dV \quad [23]$$

Où m_{Si} est la masse d'un atome de silicium, ρ_{Si} est la masse volumique du silicium. Sachant que $dV = s \cdot dl$, et en dérivant par rapport au temps l'expression [23], on obtient la relation donnant la vitesse de croissance :

$$v = \frac{m_{Si}}{s \cdot \rho_{Si}} \frac{dn}{dt} \quad [24]$$

Soit en remplaçant $\frac{dn}{dt}$ par son expression donnée par la relation [22], on obtient la vitesse de croissance en fonction de la probabilité de collage de la molécule :

$$v = \frac{m_{Si}}{\rho_{Si}} \frac{2 p}{\sqrt{2 \pi \cdot M \cdot kT}} \eta_{LS} \quad [25]$$

L'ordre de grandeur de la vitesse de croissance est 0,1 $\mu\text{m/s}$ pour une pression de silane de 5 mbar.

Connaissant toutes les valeurs de l'équation [25], on peut déterminer la probabilité de collage de la molécule de silane.

On trouve, pour une pression de silane de 5 mbar, une probabilité de collage de la molécule de silane de $\eta_{LS}=2.10^{-4}$.

Dans la littérature³⁹, on trouve un coefficient de collage η_{VL} relié à l'énergie libre et qui est donné par la relation suivante :

$$\eta_{VL} = \eta_{0VL} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad [26]$$

Avec η_{0VL} le coefficient de collage en régime stationnaire et les valeurs données dans la littérature pour ΔE et η_{0VL} sont respectivement 11,9 kcal/mole et 1, on trouve une valeur de η_{VL} de 8.10^{-5} à 363 ° C. ce qui est en bon accord avec ce qui a été trouvé dans la littérature (η de 8.10^{-5} à 363 ° C), compte tenu du terme exponentiel, soit un facteur 2,5 entre les deux coefficients.

III.8 - Conclusion

Nous avons essayé d'effectuer la croissance dirigée des nanofils de silicium par CVD de silane assisté par laser. Les différences majeures par rapport à un CVD classique sont dans la présence du gradient de température horizontale et dans la vitesse de balayage laser. Différents substrats ont été utilisés : Si(100) hydrogéné, SiO₂/Si et motif de lignes de Si préfabriqué sur SiO₂ à partir de SOI. Sur l'ensemble des expériences effectuées la croissance des nanofils est possible qu'en présence des catalyseurs d'or. Pour une pression de silane de 5 mbar, la croissance des nanofils est observable que dans une durée de temps d'exposition de laser très courte, de l'ordre de 1 seconde (en statique). Ces nanofils n'apparaissent que sur un plot de silicium. En plus des nanofils, on observe la croissance des microfils, appelé whiskers. Sur l'ensemble des expériences effectuées sur les motifs de lignes de SOI nous avons constaté que la vitesse de balayage du laser n'intervient absolument pas sur la direction de la croissance des nanofils. De même, la présence du gradient de température induit par le faisceau laser n'a aucun effet sur la direction de la croissance des nanofils. Cependant leur direction de croissance suit des directions cristallographiques. Ceci confirme les résultats trouvés dans la littérature pour un environnement isotherme. Ces résultats ne s'appliquent pas aux whiskers, car ils sont sensibles à la direction de croissance, ils apparaissent légèrement décentrés par rapport au plot vers la direction du balayage laser, puis semblent indifférent à l'orientation cristallographique.

Nous avons donné une explication du mécanisme de croissance des nanofils par CVD Laser le plus cohérente possible avec les observations expérimentales. La croissance se fait en trois étapes :

- la formation de goutte micronique par coalescence des nanogouttelettes par les effets thermodiffusif et capillaire.
- la formation d'un plot de silicium en terrasse par le mécanisme de croissance VLS et croissance en terrasse du Si par diffusion en surface. Les nanoparticules non fondues sont donc piégées par des terrasses de silicium.
- et finalement une fois ces nanoparticules fondues, elles servent de puits-source de silicium pour la croissance des nanofils en surface d'une terrasse par le mécanisme VLS. A l'arrêt du laser la microgoutte se solidifie et donne lieu à un whiskers décentré.

Nous avons étudié expérimentalement la loi de cinétique de croissance des nanofils en terrasse. La loi de variation est en bon accord avec les résultats expérimentaux trouvés dans la littérature : la vitesse de croissance est proportionnelle au carré de la sursaturation. Le coefficient cinétique ainsi calculé est en bon accord avec les résultats antérieurs. En supposant que la croissance est contrôlée par la solidification et non pas par le flux de silane, nous avons calculé le coefficient de collage en solidification. Le résultat obtenu n'est pas loin de celui observé dans la littérature.

Ce procédé semble être intéressant pour la fabrication de SiNWs connecté. Cependant, leur connexion serait favorisée par l'utilisation d'autres paramètres de croissance comme la vitesse de balayage laser et la pression de silane.

On peut aussi résoudre ce problème de connexion en changeant la méthode de dépôts de catalyseur. Par exemple, on peut partir d'un échantillon identiquement fabriqué sur lesquels on déposera un seul agrégat d'or aux extrémités des marches de silicium par dépôt CVD e-

beam de précurseurs d'or⁴³. Concernant la direction de croissance, il a déjà été démontré que l'on peut forcer dans une direction de croissance sous application d'un champ électrique⁴⁴, lequel peut être facilement réalisé avec un échantillon gravé.

III.9 - Références bibliographique

- ¹ G. Pelous, Y. Guern, D. Gobleid, J. David, A. Chion, and D. Tonneau, Proc. SPIE **1598**, 149 (1991)
- ² P. C. Nordine, S. C. Delaveaux, and F. T. Wallenberger, Appl. Phys. A : Solids Surf. **57**, 97 (1993)
- ³ R. S. Wagner and W. C. Ellis, Appl. Phys. Lett. **4**, 89 (1964)
- ⁴ R. S. Wagner, J. Appl. Phys. **38**, 1554 (1966)
- ⁵ M. Hansen et K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill ed., New York, (1958)
- ⁶ T. B. Massalki, Binary Phase Diagrams, 2nd Edition , American Society for Metals ed., **1**, (1992)
- ⁷ Massalski, Okamoto, Subramanian, and Kacprzak (ed.) Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Ed., ASM International, **1**, 374 (1990)
- ⁸ O. Kusbaschewski, *Iron-Binary Phase Diagram* (Springer-Verlag, New York, NY, (1982)
- ⁹ D. J. Ehrlich et J. Y. Tsao, Appl. Phys. Lett., **44**, 267 (1984)
- ¹⁰ D. Braichotte, H. Van den Bergh, App. Phys. A, **45**, 337 (1988)
- ¹¹ D.Tonneau, Y. Guern et G. Pelous, Proc. SPIE, **1138**, 184 (1989)
- ¹² A. M. Beers et J. Bloem, Appl. Phys. Lett., **41**, 153 (1982)
- ¹³ M. Liehr, C. M. Greenlief, S. R. Kasi et M. Offenber, Appl. Phys. Lett., **56**, 629 (1990)
- ¹⁴ S. M. Gates et S. K. Kulkarni, Appl. Phys. Lett., **58**, 2963 (1991)
- ¹⁵ R. J. Buss, P. Ho, W. G. Breiland, et M. E. Coltrin, J. Appl. Phys. **63**, 2808 (1988)
- ¹⁶ S. R. Kasi, M. Liehr , P. A. Thiry, H. Dallaporta, M. Offenber, Appl. Phys. Lett., **59**, 108 (1991)
- ¹⁷ M. Shikida, K. Sato, K. Tokoro, D. Uchikawa, [Dept. Of Micro Systems Engoneering, Nagoya University, Japan
- ¹⁸ F. S. S. Chien, W. F. Hsieh, S. Gwo, A. E. Vladar, et J. A. Dagata, J. Appl. Phys., **91**, 10045 (2002)

- 19 M. C. Daniel et D. Astruc, Chem. Rev. ,**104**, 293 (2004)
- 20 T. K. Sau, A. Pal, N. R. Jana, Z. L. Wang, et T. Pal, J. Nanopart. Res., **3**, 257 (2001)
- 21 J. J. Storhoff, R. E. Elghanian, R. C. Mucic, C. A. Mirkin, et R. L Letsinger, J. Am. Chem. Soc., **120**, 1959 (1998) (colloïdes)
- 22 C. Munakata et H. Shimizu, Semicond. Sci. Technol., **15**, 40 (2000)
- 23 Y. I. Nissim, A. Lietoila. R. B. Gold, et J. F. Gibbons, J. Appl. Phys., **51**, 274 (1979)
- 24 J. E. Moody et R. H. Hendel, J. Appl. Phys., **53**, 4364 (1982)
- 25 D.Tonneau et G. Auvert, dans *Laser and Particle-Beam Chemical Processing for Microelectronics*, Mater. Res. Soc. Symp.Proc. , édité par D. J. Ehrlich et M. M. Oprysko (M.R.S, Pittsburgh, PA), **101**, **131** (1988)
- 26 G. Auvert, D. Tonneau, et Y. Pauleau, Appl. Phys. Lett., **52** (1988)
- 27 D. Tonneau, G. Auvert, et Y. Pauleau, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 670 (1986)
- 28 K. Murakami et al., Appl. Phys. Lett., **45**, 659 (1984)
- 29 I. H. Malitson, *J. Opt. Soc. Am.* **55**(10), 1205 (1965)
- 30 B.S. MacGibbon, A.A. Busnaina, and B. Fardi, Journal of the Electrochemical Society,. **146**(8), 2901 (1999)
- 31 D. Braun, N. L. Goddard, et A. Libchaber, Phys. Rev. Lett. **91**, 158103 (2003)
- 32 X. Wu, E. Sacher, et M. Meunier, J. Appl. Phys., **87**(8), 3618 (2000)
- 33 "Transfert Thermique", Y.Jannot, <http://www.librecours.org/documents/8/899.pdf>, 73 (2003)
- 34 D. Bauerle et al., Appl ; Phys. Lett. **40**(9), 819 (1982)
- 35 D. Tonneau, « *Cinétiques et mécanismes de dépôt de matériaux pour la microélectronique obtenus lors de l'interaction d'un faisceau laser avec une surface en présence d'un gaz* »Thèse de Doctorat soutenue 1988, Marseille
- 36 J. Westwater, D. P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui, et H. Ruda, J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 554 (1997)
- 37 H. Jagannathann, Y. Nishi, M. Reuter, M. Copel, E. Tutuc, S. Guha, et R. P. Pezzia, Appl. Phys. Lett. **88**, 103113 (2006)
- 38 N. Ozaki, Y. Ohno, and S. Takeda, Appl. Phys. Lett. **73**(25), 3700-3702 (1998).
- 39 G. A. Bootsma, H. J. Gassen, J. Crystal Growth **10** (223) (1971).

- ⁴⁰ M. J. S. Spencer, G. L. Nyberg, *Surface Science* **573**(2), 151 (2004)
- ⁴¹ E. I. Givargizov, *J. Cryst. Growth* **31**, 20 (1975)
- ⁴² E.I. Givargizov, *Growth of whiskers by the vapor-liquid-solid mechanism*, in *Current Topics in Materials Science*, E. Kaldis, Editor., North-Holland Publishing Company. p. 78-145 (1978).
- ⁴³ T. Brintlinger *et al.* , *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 3174 (2005)
- ⁴⁴ O. Englander, D. Christensen, et L. Liwei, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4797 (2003)

CHAPITRE IV- CROISSANCE DES NANOFILS DE SILICIUM SUR DES RESISTANCES DE TUNGSTENE	95
IV.1- INTRODUCTION	95
IV.2-PROCEDURE EXPERIMENTAL	95
<i>IV.2.1-Dispositif expérimental</i>	95
<i>IV-2-2 Préparation des échantillons</i>	97
<i>IV.2.3-Dépôts du catalyseur d'or</i>	102
IV-3 – RESULTATS	103
<i>IV.3.1-Température locale</i>	103
<i>IV.3.2-Croissance sans catalyseurs</i>	107
<i>IV.3.3-La puissance seuil de croissance des nanofil de silicium</i>	110
<i>IV.3.4-Dynamique de formation des nanofils</i>	112
<i>IV.3.4-Puissance volumique injectée pour atteindre le seuil de dépôt</i>	115
<i>IV.3.4-Mesures électriques sur les nanofils</i>	117
<i>IV.3.4-Connexion directe d'un nanofil de silicium</i>	119
IV.4-CONCLUSION	120
IV.5 – REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	121

CHAPITRE IV- CROISSANCE DES NANOFILS DE SILICIUM SUR DES RESISTANCES DE TUNGSTENE

IV.1- Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que nous pouvons réaliser des nanofils de silicium par le mécanisme de croissance VLS, à partir de surface de silicium ou d'oxyde de siliciumensemencée d'agrégats d'or (colloïdes ou couche d'or évaporée). Cependant, il n'a pas été possible de contrôler et de forcer la croissance horizontale des nanofils et leur connectique demeure un problème non résolu.

Pour tenter de solutionner ce problème, nous proposons dans cette étude d'initier la croissance des nanofils de silicium à partir de résistances de tungstène^{1,2,3} nanométriques chauffées par effet Joule. La croissance se fait toujours par le mécanisme VLS, par décomposition du silane sur les nanorésistances ensemencées d'agrégats d'or (fig.1).

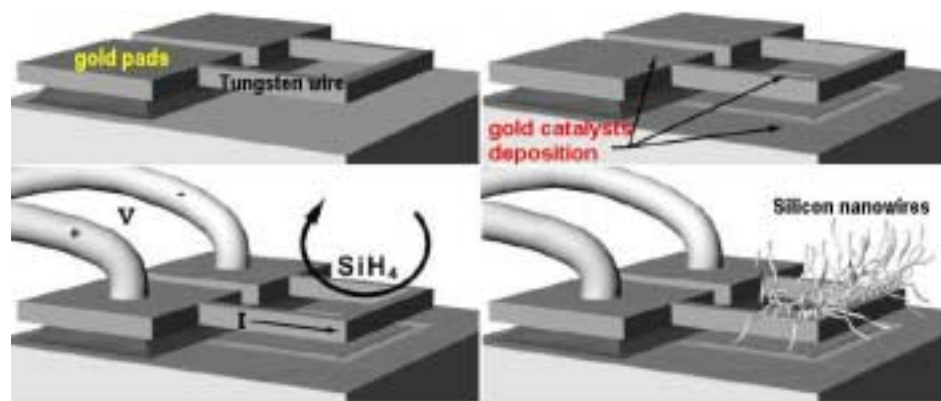


Figure 1 : Représentation schématique des contacts métalliques recouverts d'or sur une couche d'oxyde avec une croissance par effet joule de nanofils de silicium

IV.2-Procédure expérimentale

IV.2.1-Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 2. L'échantillon est placé dans une enceinte en atmosphère statique de faible volume (10 cl), dont le vide limite de 10^{-3} mbar est atteint en quelques minutes de pompage primaire. Cette enceinte est équipée d'un banc de mesure I-V in situ. La tension V peut être réglée entre 10 mV et 100 V, le courant I peut être mesuré dans la gamme de 100 fA à 1 mA.

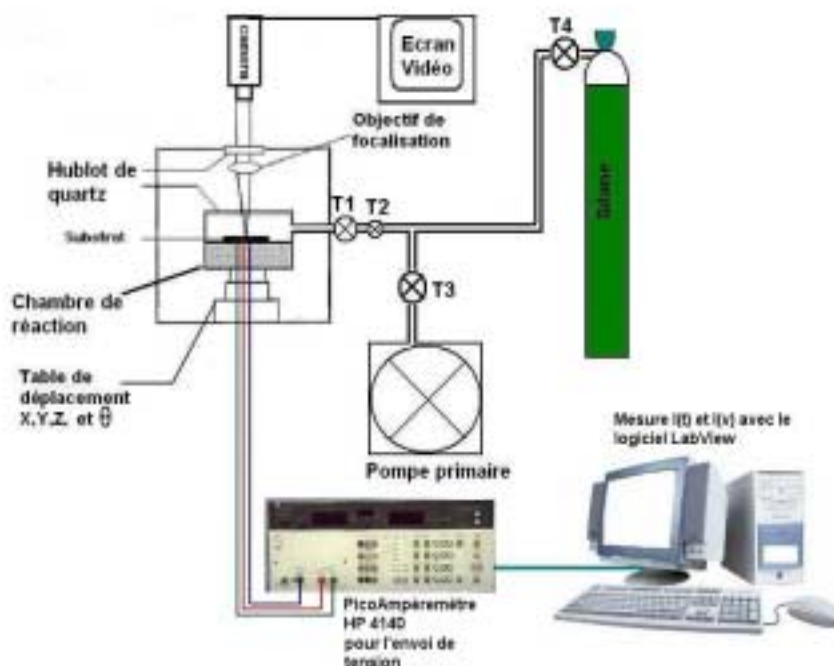


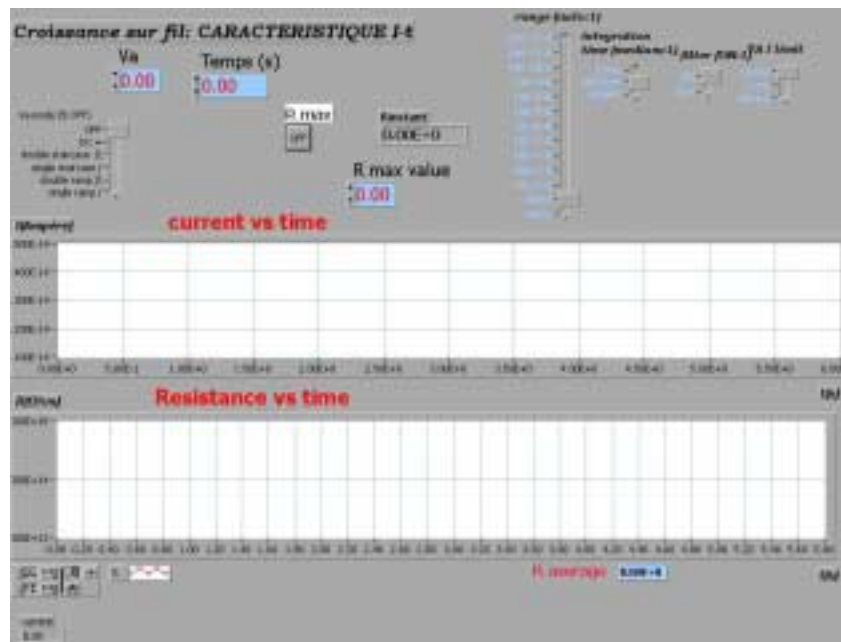
Figure 2 : Configuration expérimentale du dispositif de croissance de nanofils de silicium

Un microscope optique est adapté au réacteur et permet de visualiser l'échantillon in-situ pendant les étapes de croissance. Le grandissement est de $\times 5$, $\times 20$ et $\times 50$. Ceci permet :

- de choisir les résistances de tungstène sur lesquelles nous allons travailler
- de stopper la réaction si nécessaire.

L'enceinte est positionnée sur des tables de déplacements motorisées X, Y, et Z permettant de déplacer l'échantillon sous le microscope.

Pour l'alimentation et mesure électrique nous avons connecté au réacteur un dispositif électrique in-situ. C'est un picoampèremètre couplé à une source de tension DC programmable (HP4140B). Cet appareil est interfacé à un ordinateur via une carte GPIB et pilotée par une application créée pour automatiser les courbes courant tension (I-V) et courant-temps (I-t) (Logiciel LabView™). Lors de la programmation de cette interface (fig.3), nous avons pris en compte des paramètres indispensables aux mesures faible courant. L'appareillage HP 41410B va nous permettre de chauffer le fil de tungstène, grâce à l'envoi d'une tension à ses bornes, et d'effectuer des mesures I-V in situ.



(a)



(b)

Figure 3: Interface LabView utilisée pour piloter le picoAmpèremètre HP4140B. (a) Interface I-t permettant d'enregistrer le courant traversant le fil au court du temps. (b) Interface (I-V).

IV-2-2 Préparation des échantillons

a) Préparation du motif

Les échantillons sont des substrats de silicium recouverts d'une couche d'oxyde thermique de 200 nm d'épaisseur. Des électrodes d'or de 650 nm d'épaisseur ont été déposées sur la surface d'oxyde de silicium par procédé de lithographie conventionnelle (fabrication au CETAM IEF Orsay). La figure 4 donne une observation MEB des motifs.

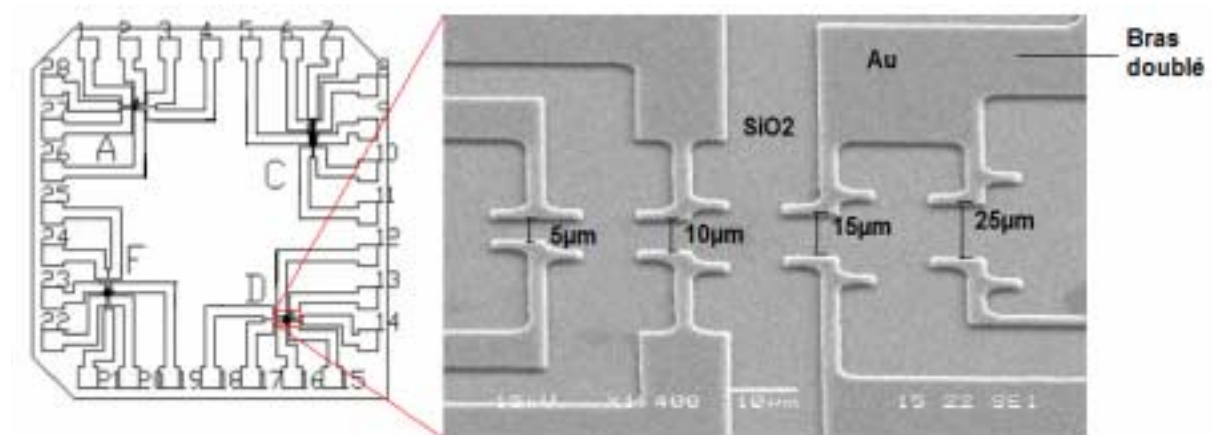
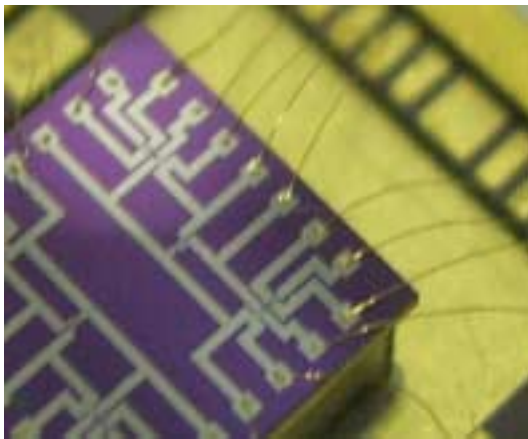


Figure 4 : (a) Vue d'ensemble de l'échantillon (b) Image MEB inclinée d'une zone de travail de dépôt de fil de tungstène

Chaque échantillon présente quatre différentes « zones de travail » (fig.3 (b)) repérées A, C, D et F. Chaque zone est constituée de 7 électrodes, desquelles partent des pistes convergeant au centre de la zone de travail, pour donner huit bras de connexion, six bras simple, plus un bras doublé (fig. 4 (b)). Ces électrodes sont disposées deux par deux, de façon à avoir 4 zones de mesures. Le gap entre les électrodes est de 5, 10, 15, et 25 μm . C'est entre ces électrodes que seront lithographiées les résistances de tungstène qui serviront d'éléments chauffants pour la croissance des nanofils de silicium.

Les échantillons sont initialement recouverts d'une couche de résine protectrice de polymère. Pour retirer cette protection on effectue une série de « bains » de 5 minutes chacun dans un bac à ultrasons. Tout d'abord l'acétone permet de dissoudre la résine. Puis, on nettoie l'échantillon avec de l'éthanol et nous terminons le nettoyage dans de l'eau déionisée. Les échantillons sont séchés sous un flux d'azote sec.

L'échantillon de test est collé sur un support standard de marque Kyocera. Les plots de contact de nos puces sont microsoudés aux plots du support à l'aide de fil d'or de 25 μm de diamètre, comme c'est indiqué sur la figure 4. On effectue donc 28 microsoudures entre

l'échantillon et son support afin de connecter les quatre zones de travail. Ces microsoudures sont visibles en figure 4 (a).

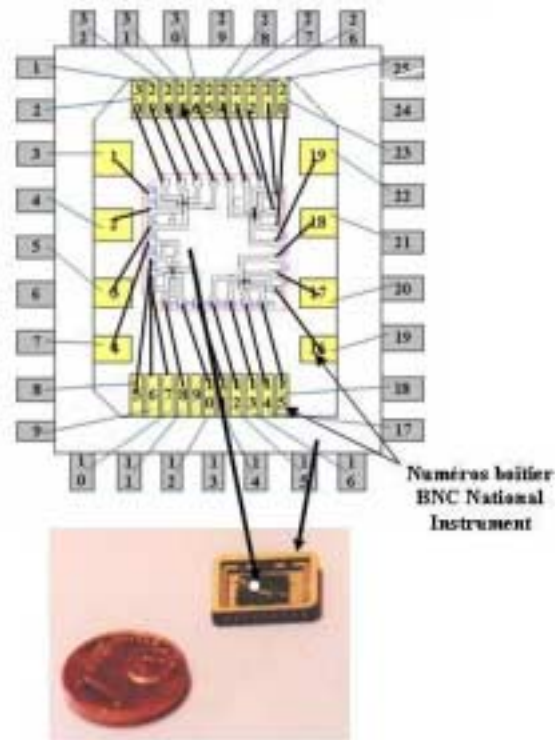


Figure 5 : Echantillon de test microsoudé à son porte échantillon.

b) Fabrication de la résistance chauffante en tungstène

L'échantillon micro-soudé est introduit dans la station à faisceaux croisés MEB-FIB (Focused Ion Beam), afin de déposer les résistances chauffantes de tungstène entre les électrodes d'or. Cette station de micro-nanofabrication est composée de deux colonnes MEB+FIB dont les faisceaux sont convergents sur le même point de l'échantillon. La colonne MEB permet de visualiser la surface et de repérer la zone de travail et les motifs à connecter. Les lignes de tungstène sont tracées par le procédé CVD assisté par FIB

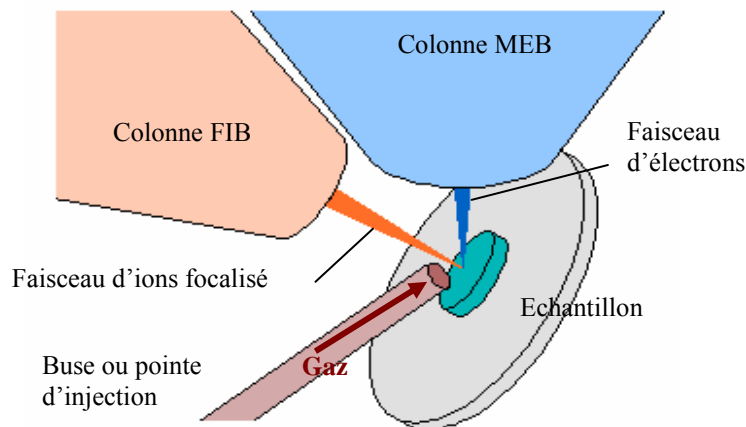


Figure 6 : Schéma des différents éléments (MEB+FIB) prenant part au dépôt de matière par CVD assistée par FIB.

La procédure de dépôt CVD assistée par faisceau d'ions est décrite dans la figure 6. La surface, exposée à une atmosphère gazeuse locale créée par une injection à travers un capillaire est balayée par un étroit faisceau d'ions focalisés (FIB). Les molécules gazeuses introduites se condensent et forment une monocouche adsorbée sur la surface du substrat⁴. Les ions incidents du faisceau apportent l'énergie nécessaire à la dissociation des molécules gazeuses, ce qui conduit à un dépôt local d'atomes métalliques au point d'incidence du faisceau. La couche adsorbée est renouvelée entre chaque passage du faisceau.

Lors de la dissociation des molécules gazeuses, les produits de réaction volatils (les ligands) quittent la surface et les éléments non volatils restent en surface : ils constituent alors le dépôt.

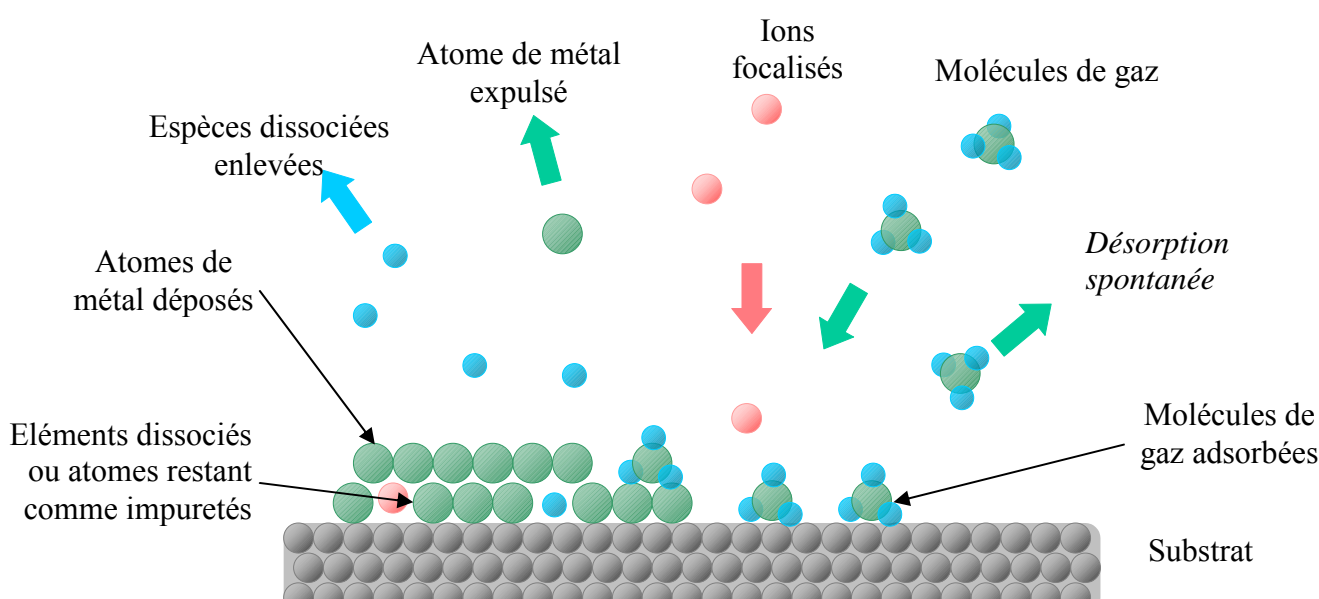


Figure 7 : Mécanismes mis en jeu lors du dépôt FIB.

Bien que le diamètre du faisceau d'ions soit de l'ordre de quelques nanomètres, il s'avère que les dépôts réalisés présentent une largeur plus importante. La décomposition des molécules provient en majeure partie de l'exposition au faisceau d'ions très énergétique (30keV). Mais une partie d'elle est issue également de l'interaction entre les électrons et ions secondaires ou rétrodiffusés avec les molécules adsorbées en surface⁵. Ces électrons ou ions sont libérés par la cible balayée et interagissent inélastiquement avec le condensat de surface. Ces particules secondaires ou rétrodiffusées induisent une dissociation des molécules gazeuses sur un angle solide plus important et élargissent les zones de dépôt. L'énergie de ces particules émises par la cible peut varier de quelques eV (électrons secondaires) à quelques kV (ions rétrodiffusés).

Les résistances utilisées sont des fils de tungstène déposés par CVD-FIB par décomposition de l'hexacarbonyl de tungstène^{6,7} de formule chimique $W(CO)_6$. Ce précurseur est couramment utilisé pour le dépôt de W par voie CVD. La décomposition du $W(CO)_6$ par FIB conduit à un dépôt amorphe dans lequel des atomes de Ga sont noyés dans une matrice constituée de W, C et O⁸. Sur la figure 7, on peut voir une électrode de tungstène déposée par

FIB sur oxyde de silicium. Cette électrode de tungstène a une largeur de 350 nm et une hauteur de 200 nm. Sa morphologie semble lisse, avec une forme de parallélépipède.

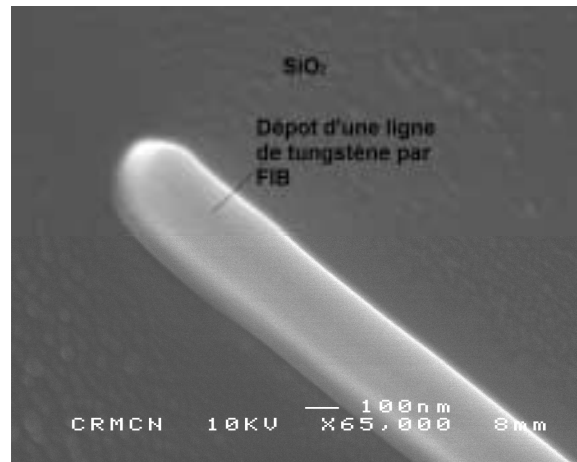


Figure 8 : Image MEB d'une électrode de tungstène

La station est équipée d'un banc de mesure I-V *in situ*. Ceci permet de polariser une des structures formées par deux électrodes d'or en regard pendant l'étape d'écriture du fil de tungstène entre ces bornes et :

- de contrôler que fil de tungstène sera bien connecté aux électrodes d'or
- d'ajuster la valeur de la résistance de l'élément chauffant à la valeur désirée, en effectuant plusieurs allers-retours avec le faisceau d'ions entre les électrodes.

Les caractéristiques du fil de tungstène pour nos expériences sont :

- Largeur : 300nm
- Hauteur : 200nm

L'échantillon peut alors être installé dans le réacteur permettant la croissance des nanofils de silicium (fig. 9).



Figure 9 : Echantillon monté dans le réacteur

IV.2.3-Dépôts du catalyseur d'or

Des essais de dépôt d'or à partir de la solution colloïdale ont été effectués. La figure 10 montre un échantillon sur lequel on a effectué un dépôt d'or colloïdal. Une partie de la ligne de tungstène semble avoir subi une attaque chimique. En effet, dans la solution colloïdale il y a du chlore, ce qui semble réagir avec les lignes de tungstène. Puis les nanoparticules d'or ont tendance à se déposer sur toute la surface de l'échantillon, donc il n'y a pas de sélectivité de dépôt.

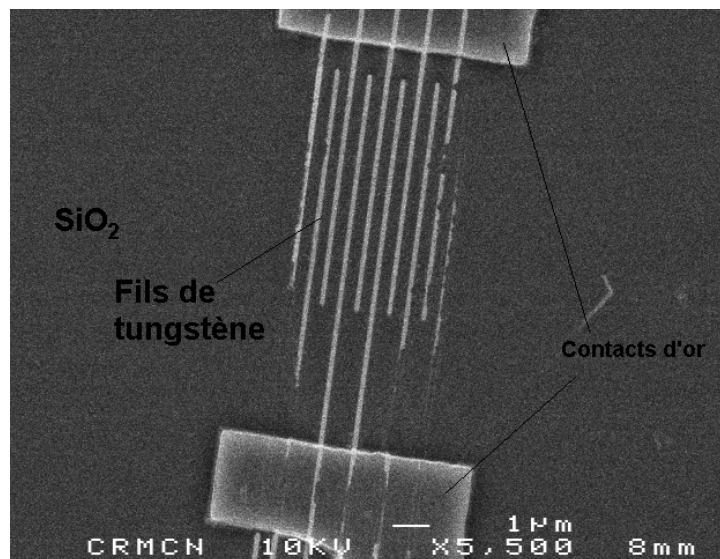


Figure 10 : Image MEB de plusieurs lignes de tungstène sur SiO₂. Cet échantillon a été trempé dans une solution de colloïdes d'or pendant 10 min, une partie des lignes ont disparu à cause du chlore contenu dans la solution.

Il existe d'autres techniques conduisant à l'obtention d'un dépôt de couche d'or nanométrique^{9,10}. Le procédé le plus simple à mettre en œuvre est l'évaporation sur le substrat¹¹.

Le laboratoire s'est doté d'un dispositif d'évaporation sous ultravide par bombardement électronique de cibles métalliques. La première étape du dépôt d'or consiste à dégazer l'échantillon sous ultravide ($P=10^{-9}$ mbar) pendant plusieurs heures pour éviter toute contamination naturelle. La deuxième étape concerne l'évaporation proprement dite. Pour cela, un canon à électrons de puissance (tension d'accélération 10 kV ; courant d'émission autour de 200 mA) bombarde une cible d'or (Alfa, pureté 99,99%) contenue dans un creuset en cuivre refroidi par une circulation d'eau. La pépite d'or est chauffée jusqu'à la fusion. Le flux de matière et l'épaisseur de dépôt sont contrôlés par microbalance à quartz. La vitesse d'évaporation typique est de 1,5 Å/s. Une couche d'environ 2 nm d'or a été déposée sur ces échantillons. Aucun courant de fuite n'a été détecté entre les contacts d'or, ce qui prouve que la couche évaporée d'or ne court-circuite pas nos contacts d'or, comme le montre la courbe I-V de la figure 11 (b).

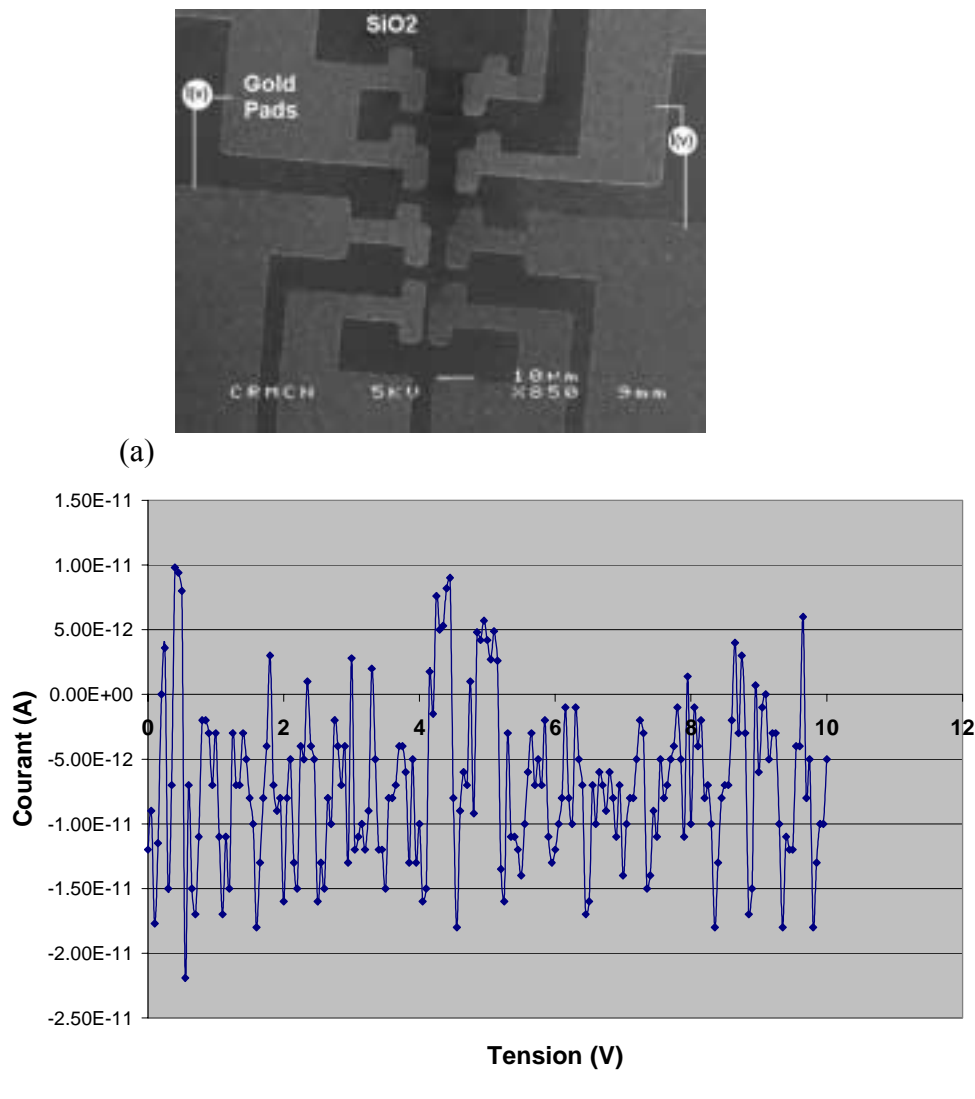


Figure 11 : (a) Le motif sur lequel on effectue différents mesures I-V.(b) Mesure I-V. Absence du courant de fuite entre les deux contacts d'or en présence d'une couche de 2 nm d'or

IV-3 – Résultats

IV.3.1-Température locale

L'objectif est d'évaluer la distribution de la température le long de l'électrode de tungstène en fonction du courant injecté.

Un modèle unidimensionnel a été établi pour cette forme de microstructure¹². La microstructure de test modélisée pour notre étude consiste en une ligne métallique d'épaisseur H , de largeur W , et de longueur L , de résistivité ρ , de conductivité thermique k_M , séparée du substrat par une couche d'oxyde d'épaisseur t_{ox} , et de conductivité thermique k_{ox} . La ligne est

connectée à chaque extrémité par un contact métallique. T et t représentent les variables température et temps.

Les deux extrémités de la microstructure de la nanoligne sont supposées rester à la température ambiante durant le processus de chauffage et la ligne est initialement à la température ambiante. De ce fait, on a :

- $T(x=0,t)=T_{\infty}=T_a$
- $T(x=L,t)=T_{\infty}=T_a$
- $T(x,t=0)=T_{\infty}=T_a$

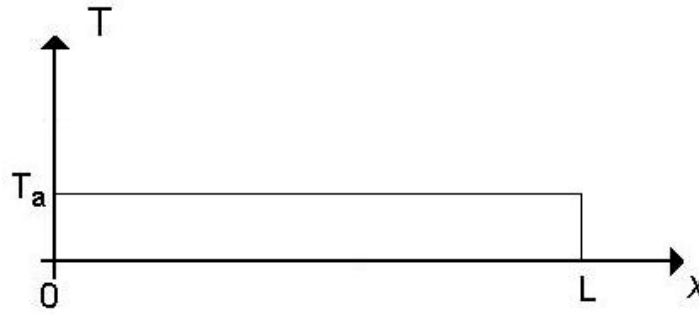


Figure 12 : Profil de température avant chauffage à la température ambiante

Le bilan thermique de l'élément de fil de longueur dx (comprise entre x et $x+dx$) (Fig.13) nous donne l'égalité suivant :

$$dQ_1 + dQ_2 = dQ_3 + dQ_4 \quad [2]$$

Avec dQ_1 la quantité de chaleur entrant en x

dQ_2 la quantité de chaleur générée par effet joule

dQ_3 la quantité de chaleur sortant en $x+dx$

dQ_4 la quantité de chaleur évacuée vers la couche d'oxyde

dQ_1 et dQ_3 la quantité de chaleur entrant en x et sortant en $x+dx$ sont calculées par la loi de Fourier et leur expressions sont données respectivement par les relations suivantes :

$$dQ_1 = -k_M \left(\frac{dT}{dx} \right)_x W.H.dt \quad \text{et} \quad dQ_3 = -k_M \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x+dx} W.H.dt \quad [3]$$

dQ_2 la quantité de chaleur dissipée par effet joule dépend de l'intensité du courant et a pour expression :

$$dQ_2 = \frac{j^2 \rho . dx}{W.H} . dt \quad [4]$$

dQ_4 la quantité de chaleur dissipée par transfert de chaleur par conduction vers la couche de SiO_2 est donnée par la relation du flux thermique :

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R} \quad [5]$$

Avec R la résistance thermique de conduction du plan de contact entre la couche d'oxyde et la ligne métallique. De cette relation, on peut déduire l'expression de dQ_4 :

$$dQ_4 = (T(x) - T_\infty) \frac{W \cdot H \cdot dx}{t_{ox}} dt \quad [6]$$

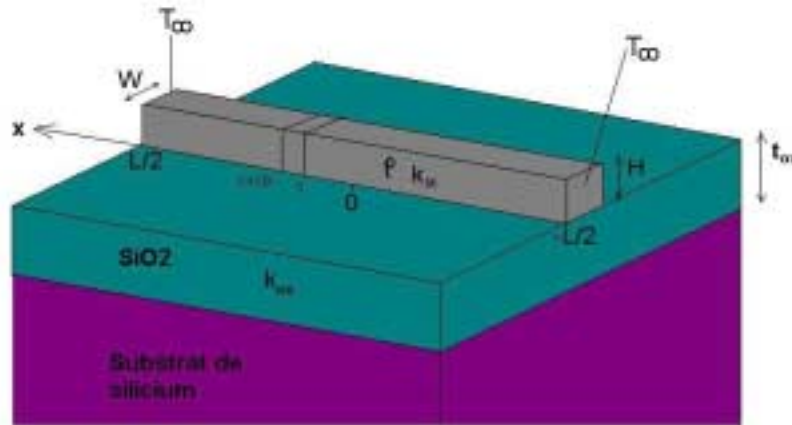


Figure 13 : Représentation schématique de la microstructure métallique sur la surface d'oxyde.

Sous ces conditions, l'équation monodimensionnelle de la chaleur, à l'état stationnaire le long de la nanoligne métallique peut se mettre sous forme :

$$\frac{d^2T}{dx^2} - \frac{T - T_0}{L_H^2} = -\frac{\rho \cdot j^2}{k_M} \quad [7]$$

$$\text{avec } L_H = \left[\frac{k_M \cdot H \cdot t_{ox}}{k_{ox}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad [8]$$

Où j est la densité de courant uniforme le long de la ligne métallique, L_H la longueur thermique caractéristique, et $T - T_\infty / L_H$ correspond au transfert de chaleur par conduction vers la couche d'oxyde.

La résolution de l'équation [7] permet de trouver la distribution spatiale en température le long de la ligne métallique :

$$T(x) = T_{\infty} + \Delta T_{Max} \left(1 - \frac{\cosh\left(\frac{x}{L_H}\right)}{\cosh\left(\frac{L}{L_H}\right)} \right) \quad [9]$$

$$\text{pour } -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2}$$

Où $\Delta T_{Max}(=\rho \cdot j^2 \cdot L_H^2 / k_M)$ est la température maximale, atteinte au centre de la ligne, s'il n'y avait aucun contact avec d'autre surface.

Appliquons ce modèle à notre nanostructure de tungstène déposée sur la couche d'oxyde entre deux contacts d'or et dont les caractéristiques sont :

- longueur $L = 10 \mu\text{m}$,
- section $s = 6 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ (c'est à dire une hauteur $H = 200 \text{ nm}$ et une largeur $W = 300 \text{ nm}$),
- la conductivité thermique du tungstène¹³ $k_W = 174 \text{ W/m.K}$,
- la résistivité du tungstène¹⁴ $\rho_W = 5,6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$,
- la puissance électrique seuil pour obtenir la croissance des nanofils est $P_{seuil} = R \cdot I^2 = \rho_W \cdot j^2 \cdot L \cdot S = 16 \text{ mW}$ (i.e. $\rho_W \cdot j^2 = 2,5 \cdot 10^{16} \text{ W/m}^3$),
- et une conductivité thermique¹⁵ $k_{ox} = 1,15 \text{ W/m.K}$, qui donne une longueur thermique caractéristique $L_H = 2,75 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ pour la couche d'oxyde d'épaisseur $t_{ox} = 500 \text{ nm}$,

On obtient un maximum de température de 824°C au centre de la ligne de tungstène. Sur la figure 14, on peut voir le profil de température le long de la ligne de tungstène. La zone centrale de la ligne, d'environ $8 \mu\text{m}$ de long, indique une température supérieure à 400°C , propice à la croissance de nanofils de semi-conducteurs.

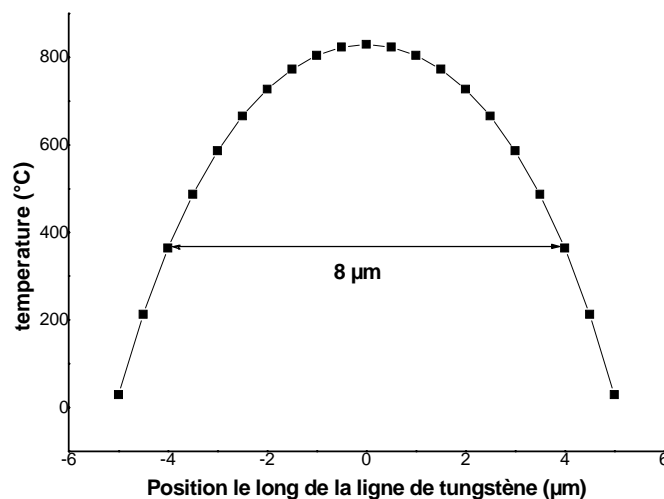


Figure 14 : Profil de température le long d'une ligne de tungstène de longueur $10 \mu\text{m}$ dont les extrémités sont maintenues à température ambiante par un réservoir. $H = 200 \text{ nm}$, $W = 300 \text{ nm}$, densité de courant $j = 70 \text{ MA/cm}^2$

Lorsque nous avons appliqué ce modèle à notre fil de tungstène, nous avons pas tenu compte du refroidissement du à la présence du gaz de silane. Dans le chapitre III.6.1, nous avons vu que pour un échantillon de SOI sans la couche de 40 nm de silicium, sans présence d'azote, la puissance seuil de fusion est de 0,9 W, alors qu'en présence de 10 mbar d'azote cette puissance augmente pour atteindre 1,4 W, on a donc 0,5 W de la puissance qui sont refroidit par la présence du gaz. Si l'on introduit ce paramètre dans l'équation [9], on obtient :

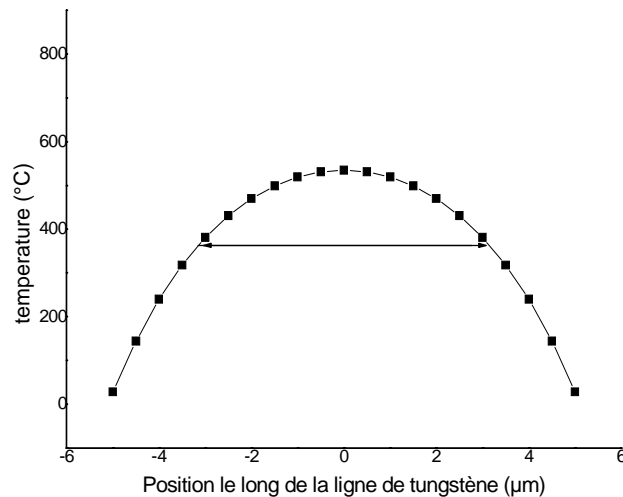


Figure 15 : Profil de température le long d'une ligne de tungstène de longueur 10 µm en tenant compte du refroidissement du fil de tungstène par la présence du gaz silane.

On obtient alors un maximum de température de 569° C au centre de la ligne de tungstène. Sur la figure 15, on peut voir le profil de température le long de la ligne de tungstène. La zone centrale de la ligne, d'environ 5 µm de long, indique une température supérieure à 400° C.

IV.3.2-Croissance sans catalyseurs

L'échantillon est ainsi introduit dans l'enceinte de dépôt. Les résistances de tungstène sont chauffées par effet Joule en contrôlant la tension appliquée à leurs bornes. Celle-ci est incrémentée par paliers, et parallèlement la stabilité du courant traversant la ligne (mesures $I(t)$) est surveillée durant l'expérience. Pour des tensions de 1 à 4 V, chaque palier de tension correspond à un palier de courant. Pour une tension de 5 V, le courant augmente dans le temps (fig.16). Une modification s'est donc produite au niveau de la résistance de tungstène. La puissance électrique injectée pour observer ce phénomène est de 20 mW

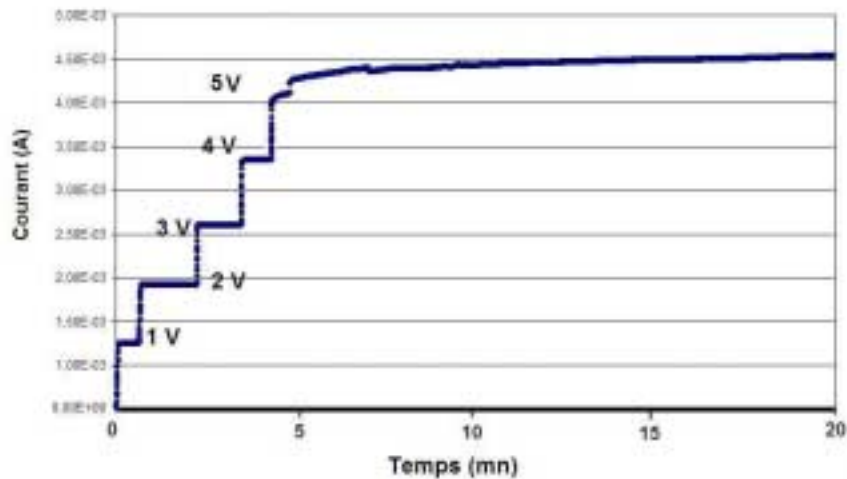


Figure 16 : Courbe I-t aux bord d'une ligne de tungstène de 5 μm de long, 200 nm de hauteur et 300 nm de large sous 5 mbar de silane

Sur l'image 17, on peut voir une analyse de la morphologie de la ligne de tungstène faite au MEB. Cette dernière a été recouverte d'une gaine et pour une durée de palier de 15 minutes, la largeur totale de la ligne est passée à 2,4 μm pour une largeur initiale de ligne de tungstène de 0,3 μm . La vitesse de croissance de la gaine est de 0,14 $\mu\text{m}/\text{min}$.

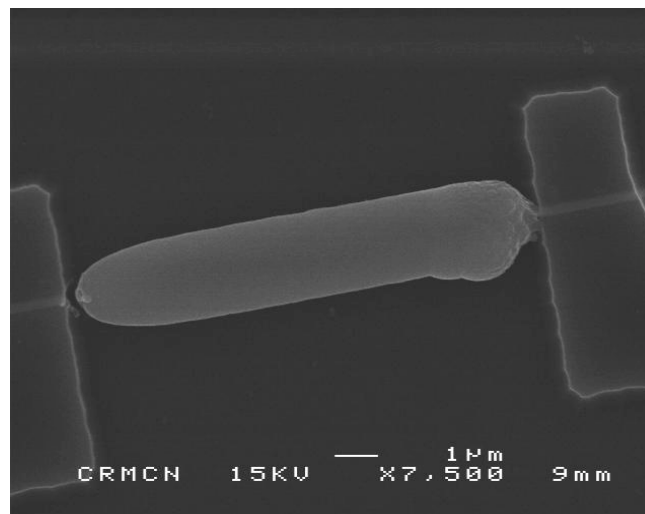


Figure 17 : Ligne de tungstène recouvert d'une gaine de silicium. Croissance sous 10 mbar de silane. Durée du palier 15 min.

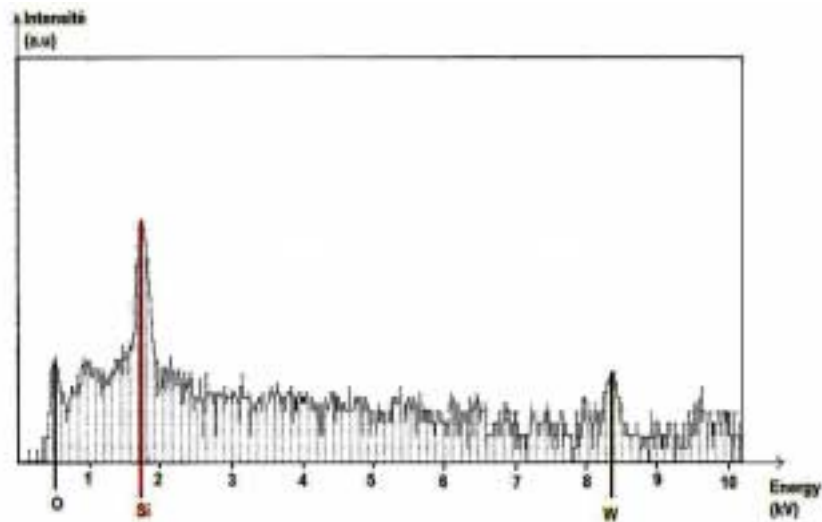


Figure 18 : EDX des Lignes de tungstène, recouvert d'une gaine de silicium

Une analyse EDX sur ce fil montre la présence de silicium, d'oxygène et de tungstène (fig.18). La présence d'oxygène vient sans doute de la surface SiO_2 sur laquelle est déposée la ligne de tungstène.

La figure 19 représente des courbes de vitesses de croissances de silicium en fonction de la température par CVD par pyrolyse du silane obtenues dans un four traditionnel^{16,17} à différentes pressions de silane. Ce procédé CVD de fabrication a été effectué dans un four horizontal à parois froides où les substrats sont chauffés par un suscepteur en graphite. La vitesse de dépôt est thermiquement activée et suit une loi d'Arrhenius. Si l'on extrapole la courbe obtenue pour la pression de 10 mbar de SiH_4 , la vitesse de croissance de $0,14 \mu\text{m}/\text{min}$ (notre vitesse de dépôt calculée précédemment), on trouve une température de 725°C . Donc la température qui règne dans le fil de tungstène de $10 \mu\text{m}$ à la puissance de 20 mW sous 10 mbar de silane est d'environ 725°C . On remarque que pour une puissance de 20 mW, notre modèle de température nous donne une température au centre du fil de tungstène de 569°C (fig.15).

La température que nous avons calculée est très proche de celle que nous avons extrapolée sur la courbe de la figure 19. Ce qui montre que l'on est en bon accord avec les résultats obtenus dans la littérature.

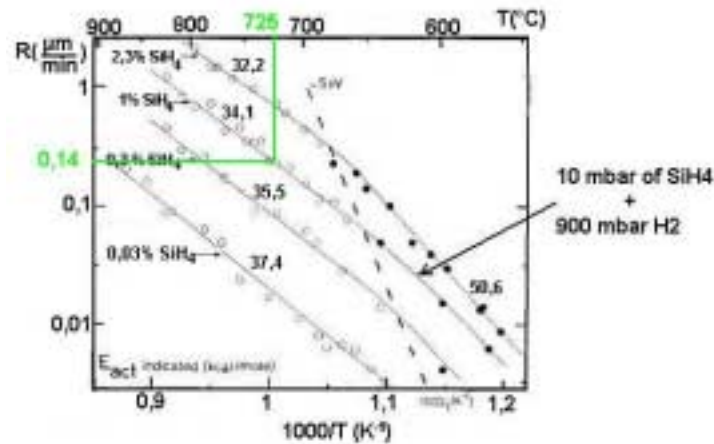


Figure 19 : Influence de la température sur la vitesse de dépôt du silicium à différentes pressions de silane par procédé CVD conventionnel (d'après réf.[17]).

IV.3.3-La puissance seuil de croissance des nanofil de silicium

Toutes les expériences ont été effectuées à la pression de 10 mbar de silane. Pour ne pas modifier nos paramètres, nous avons travaillé sur les lignes de tungstène de 10 μm de long afin de pouvoir comparer les résultats obtenus.

Afin d'étudier le seuil de puissance pour la croissance des nanofils de silicium, nous avons effectué 5 essais sur des échantillons recouverts d'une couche d'or évaporée de 2 nm d'épaisseur en appliquant différentes tensions constantes aux bornes des fils de tungstène (1 V, 2 V, 3V, 4, V et 5 V) durant 30 minutes. Ainsi le seuil d'apparition des nanofils a été déterminé. Pour une longueur de fil de tungstène de 10 μm et pour une section d'environ 6.10^{-14} cm^2 la puissance seuil à laquelle ils sont formés est de 16 mW. La courbe $I(t)$ correspondant montre une légère augmentation du courant au court du temps (fig.21). Cette augmentation a été observée à chaque fois, lors d'un palier de tension, que le courant atteint a permis de chauffer le fil au-delà du seuil de température de croissance.

La figure 20 montre une série d'observations au MEB, montrant la présence de nanofils au centre d'une ligne de tungstène chauffée à 5 V pendant 15 minutes. Le diamètre de ces nanofils varie de 20 à 30 nm, et leur longueur varie de 1 à 2 μm . Ces nanofils ont une longueur moyenne de 1,3 μm , qui a été atteinte au bout de 15 minutes. La vitesse de croissance est donc de l'ordre de 100 nm/min.

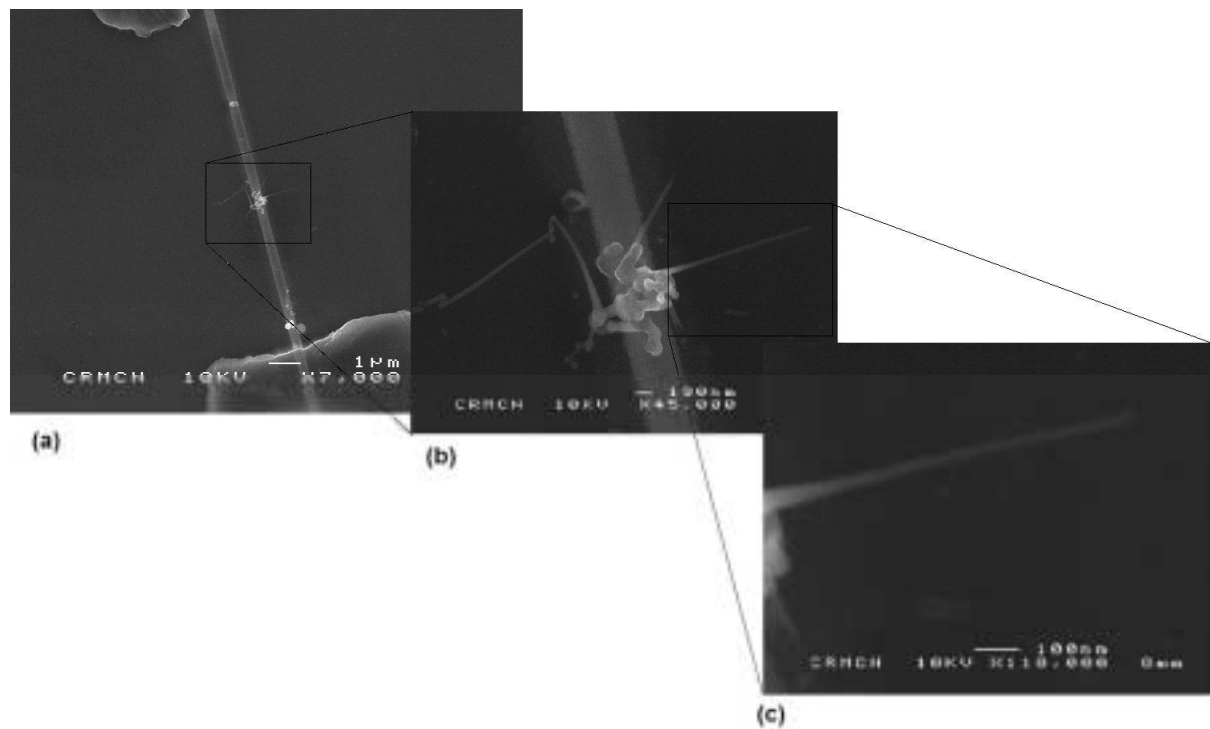


Figure 20: Image MEB (a) de nanofils de silicium de 1 à 2 μm de long et de 20 à 30 nm de diamètre, au centre d'une ligne de tungstène, obtenue sous 10 mbar de silane, à la puissance de 16 mW. (b, c) Zooms d'un nanofil de silicium avec un diamètre de 25 nm

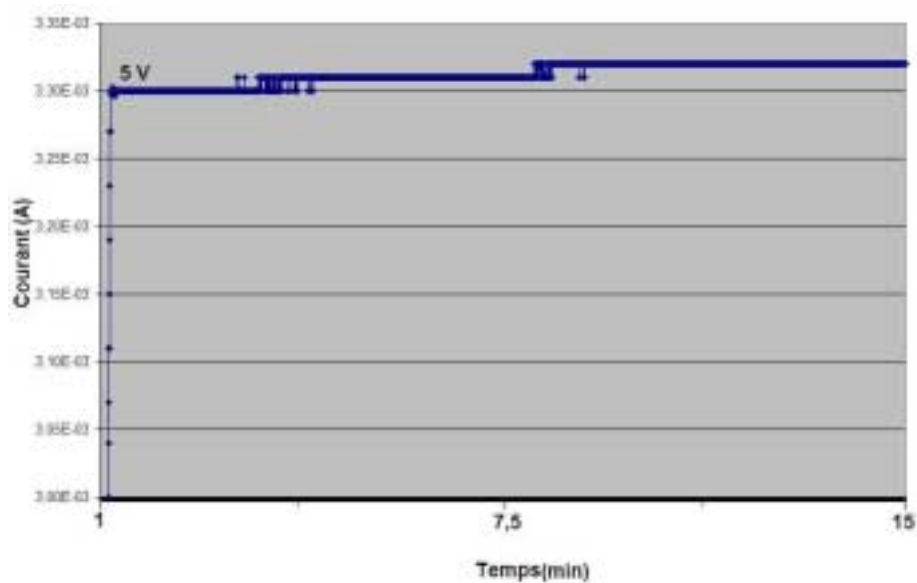
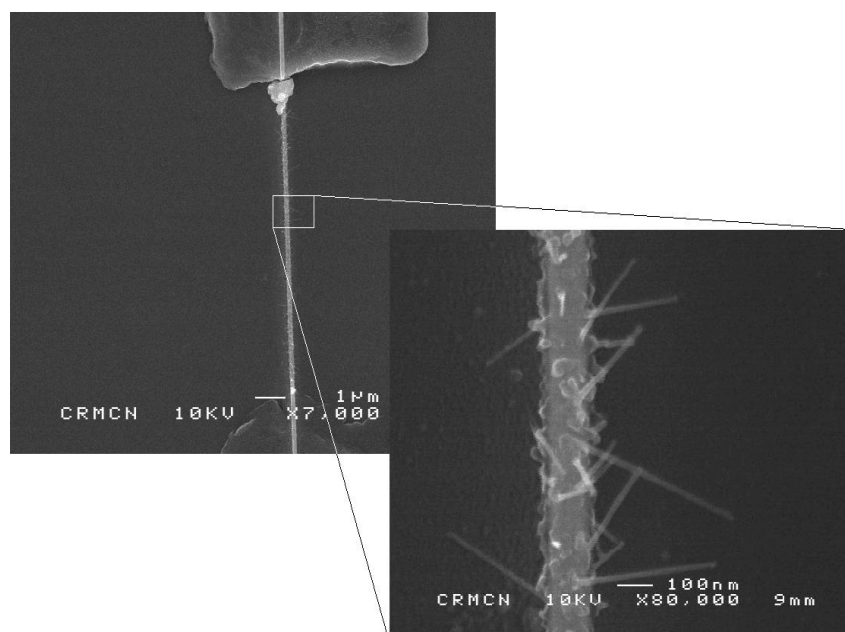


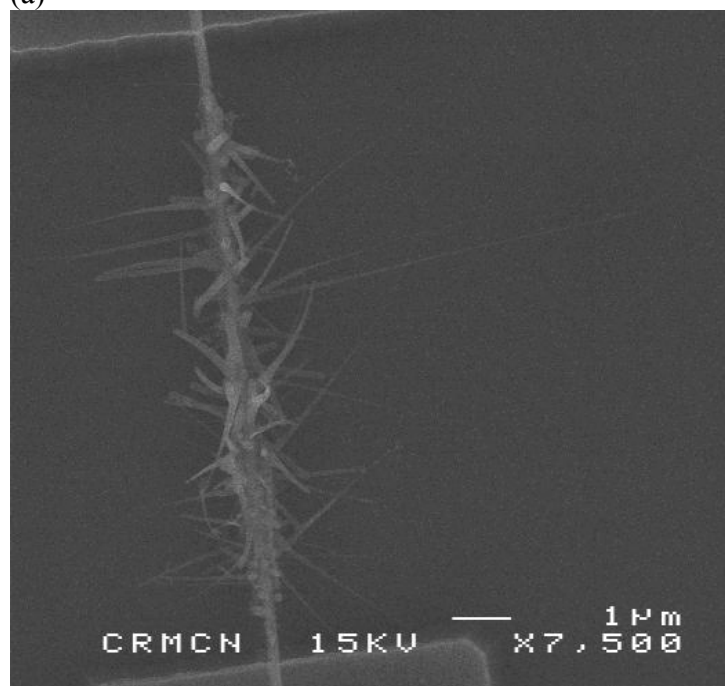
Figure 21: Courbe I-t d'une ligne de tungstène sous 10 mbar de silane.

IV.3.4-Dynamique de formation des nanofils

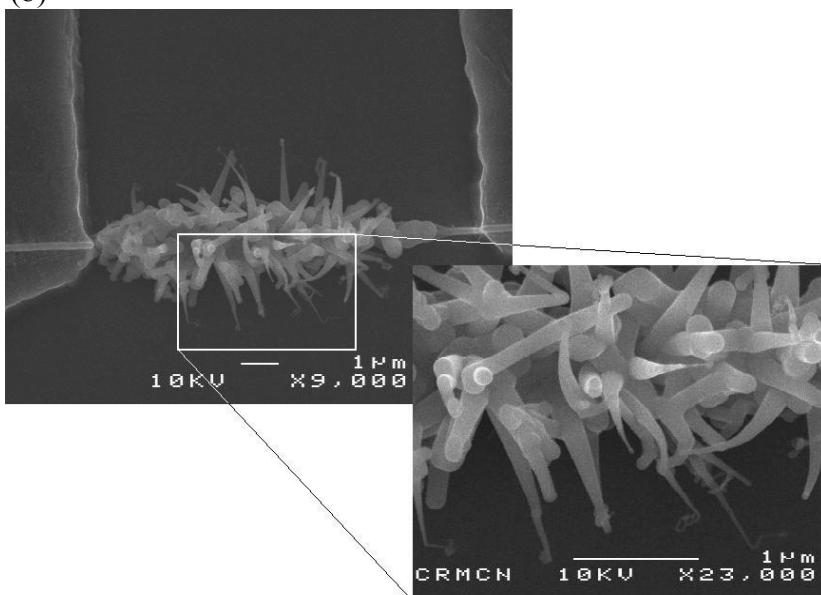
Une étude avec différents temps de chauffe a été réalisée de façon à mesurer la vitesse de croissance des nanofils. Sur la figure 22 on peut remarquer que les nanofils obtenus avec différents temps de croissance ont des morphologies différentes. Ils sont plus ou moins coniques : ceux réalisés à courte durée sont très fins à la base, contrairement à ceux réalisés à longue durée. Cependant, tous les nanofils ont pratiquement le même diamètre à la pointe. En réalité, la croissance se fait non seulement par le mécanisme VLS à la pointe, mais également radialement par décomposition du silane et adsorption du silicium directement sur la paroi latérale du nanofil (fig. 23). Cependant la vitesse radiale demeure relativement faible.



(a)



(b)



(c)

Figure 22 : Image MEB de nanofils de silicium croissant sur des fils de tungstène de même longueur 10 μm à la puissance de 20 mW, et à la pression de 10 mbar de silane (a) pendant 5s (b) pendant 1 min (c) pendant 15 min

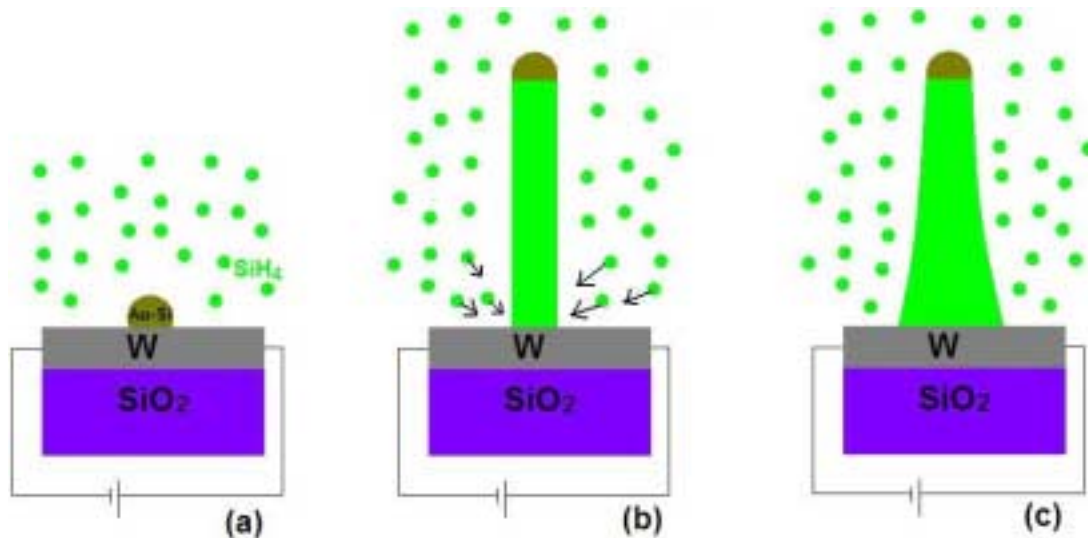


Figure 23 : Mécanisme de croissance des nanofils croissant sur le fil de tungstène

La variation de la forme des nanofils (le rapport de la différence des diamètres aux extrémités sur leur longueur, $\Delta d/L$) en fonction du temps est représentée sur la figure 24. L'incertitude sur la mesure de la longueur L est assez importante, car nous ne mesurons pas la vraie longueur, mais la projection dans le plan d'observation. Puis le diamètre initial de la nanoparticule joue sur la vitesse de croissance (voir cinétique de croissance dans le chapitre précédent) donc sur la longueur. Cependant ces mesures donnent un aperçu sur la variation de la forme des nanofils en fonction du temps. Si l'on suppose que le flux de silicium est constant au cours du temps aussi bien en croissance axiale qu'en croissance radiale, alors leur rapport, égal au rapport de la vitesse de croissance axiale sur la vitesse de croissance radiale, resterait constant. Sur la figure 24 on peut remarquer l'augmentation du $\Delta d/L$, qui peut s'expliquer par la diminution de la vitesse de croissance axiale en fonction du temps.

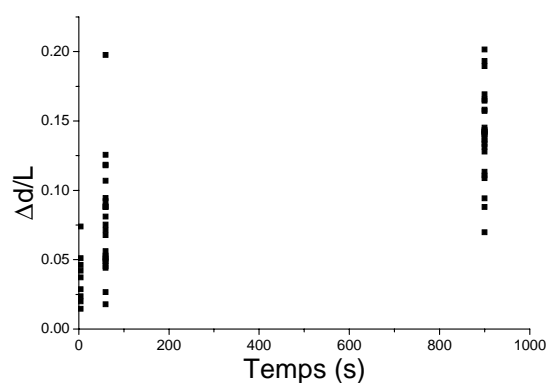


Figure 24 : La variation de la forme des nanofils en fonction du temps

En effet, la figure 25 montre la variation de la longueur des nanofils en fonction du temps de croissance. La température à la pointe du nanofil diminue en fonction de la distance

du filament donc de la longueur solidifiée. A partir d'un lissage exponentiel, caractéristique aux phénomènes transitoires de type $L_{\infty}(1-\exp(-t/\tau))$, on en déduit une longueur asymptotique de $L_{\infty} = 2,4 \mu\text{m}$ et un temps caractéristique, $\tau = 20\text{s}$. Ceci donne une vitesse de croissance de $7,3 \mu\text{m}/\text{min}$ au démarrage. Donc pour les courtes durées, la variation de diamètre n'est pas visible. Cependant, au delà de 20 secondes de croissance, la vitesse axiale du nanofil s'annule brusquement, alors que la vitesse radiale reste pratiquement inchangée, provoquant ainsi un élargissement important du diamètre à la base du nanofil, d_{base} .

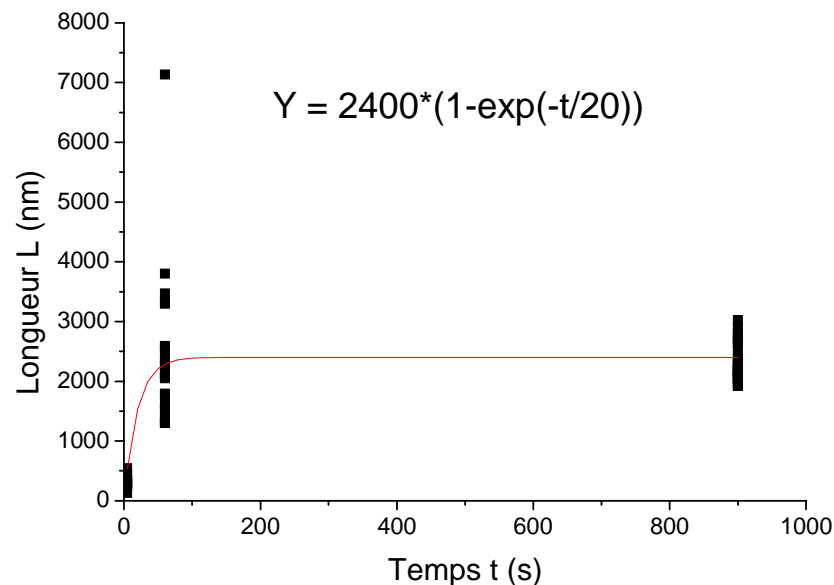


Figure 25 : Lissage exponentiel de la variation de la forme des nanofils en fonction du temps

IV.3.4-Puissance volumique injectée pour atteindre le seuil de dépôt

Comparons la puissance lumineuse injectée à l'aide du faisceau laser dans un fil de silicium à la puissance électrique injectée dans la nano-résistance de tungstène au seuil de formation des nanofils.

Les expériences de CVD laser ont été réalisées sur substrats de SiO_2 (200 nm)/ Si, identiques à ceux utilisés dans ce chapitre. La différence réside dans la structure supérieure à partir de laquelle pousse le nanofil, à savoir :

- des fils de tungstène de largeur 300 nm et d'épaisseur 200 nm chauffés par effet Joule (fig.26 (a))
- des fils de silicium de largeur $2,3 \mu\text{m}$ et d'épaisseur 42 nm dans le cas des expériences réalisées sous faisceau laser (fig. 26 (b))

Prenons une ligne de tungstène qui a la configuration de la figure 26 (a). Cette ligne de tungstène a subi un chauffage par effet Joule. La dimension du volume chauffé est d'environ $0,6 \mu\text{m}^3$. La puissance injectée au seuil de croissance des nanofils de silicium sous silane est de 16 mW, qui correspond à une puissance volumique injectée de $1,4 \cdot 10^{12} \text{ W/kg}$ (masse volumique du tungstène 19250 kg/m^3).

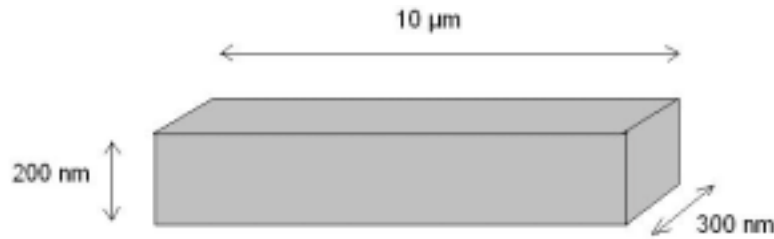


Figure 26: (a) Ligne de tungstène chauffée par effet Joule.

Dans le cas des expériences de croissance des nanofils par laser, la réaction est initiée lorsque le faisceau laser traverse la ligne de silicium. Le volume chauffé est de $0,22 \mu\text{m}^3$ (fig. 26 (b)). La puissance lumineuse seuil est de 160 mW. Compte tenu de la faible valeur de l'épaisseur du fil de silicium (42 nm), la majeure partie de la puissance traverse le fil de silicium et la couche d'oxyde. La puissance utile (absorbée) au seuil de croissance) vaut :

$$P_{abs} = P.T_r(1 - R_{Si})[1 - \exp(-\alpha.e_{Si})][1 + R_{SiO_2} \exp(-\alpha.e_{Si})] \quad [10]$$

Où P la puissance laser

T_r est la transmission du banc optique ($T_r=0,5$)

R_{Si} est la réflectivité du Si ($R_{Si}=0,42$)

R_{SiO_2} est la réflectivité du SiO_2 ($R_{SiO_2}=0,25$)

α est le coefficient d'absorption du silicium à la longueur d'onde $\lambda=514 \text{ nm}$ ($\alpha=10^6 \text{ m}^{-1}$)

e_{Si} est l'épaisseur de silicium ($e_{Si}=42 \text{ nm}$)

Le produit αe_{Si} étant petit :

$$P_{abs} \approx P.T_r(1 - R_{Si})\alpha.e_{Si}[1 + R_{SiO_2}] \quad [11]$$

La puissance réellement absorbée au seuil est de 4 mW, correspondant à une puissance volumique de 8.10^{12} W/kg .

Il faut donc 5,7 fois plus de puissance pour chauffer le silicium que pour chauffer la nanoligne de tungstène. Notons que les surfaces chauffées sont similaires ($S_{Si}=5,5 \mu\text{m}^2$ et $S_W=7 \mu\text{m}^2$) et que les conductivités thermiques des deux matériaux¹³ sont également voisines ($K_{Si}=124 \text{ W/m.K}$ et $K_W=174 \text{ W/m.K}$). La différence ne peut donc être attribuée à ces deux paramètres. La différence ne peut s'expliquer que par les fuites de chaleur à travers la couche d'oxyde. La surface de contact est de $5,5 \mu\text{m}^2$ pour le silicium contre $3 \mu\text{m}^2$ pour le tungstène.

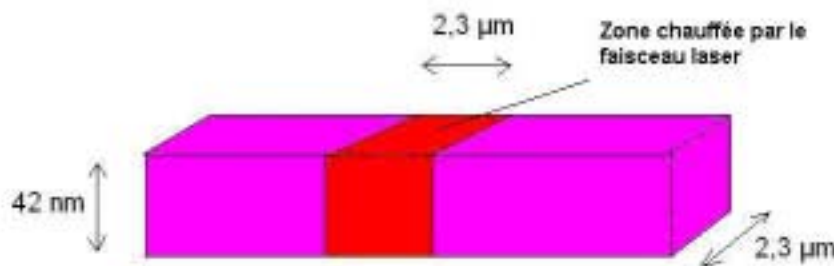


Figure 26: (b) Ligne de silicium chauffée par le faisceau laser.

IV.3.4-Mesures électriques sur les nanofils

Ce procédé de croissance permet d'assurer la connexion du nanofil à l'une de ses extrémités, son autre extrémité (contenant la particule d'or) reste libre. Les premières mesures ont été réalisées sur un fil dont l'extrémité libre a été connectée à une électrode de test par écriture directe d'un Faisceau d'Ions Focalisé (FIB).

On effectue d'abord dans un premier temps un rapprochement entre l'électrode d'or du motif de test et l'extrémité libre du nanofil en déposant une ligne tungstène sur la surface d'oxyde (fig. 27 (a)). Les dimensions des lignes de tungstène déposées sont d'environ 300 nm de large, 200 nm d'épaisseur et de 10 μm de long. Puis on effectue un second dépôt d'une autre ligne de tungstène dont une extrémité vient contacter la première ligne de tungstène, tandis que l'autre extrémité se situe à un micron du nanofil de silicium (fig. 27 (b)). Puis, au final, on dépose une dernière ligne de tungstène qui vient connecter le nanofil de silicium à la dernière ligne de tungstène déposée (fig. 27 (c)). On effectue ensuite une gravure du fil de tungstène duquel le nanofil a crû (fig. 27 (d)), pour isoler la partie de circuit devenue inutile lors des mesures électriques. Ainsi, nous pouvons effectuer nos mesures électriques

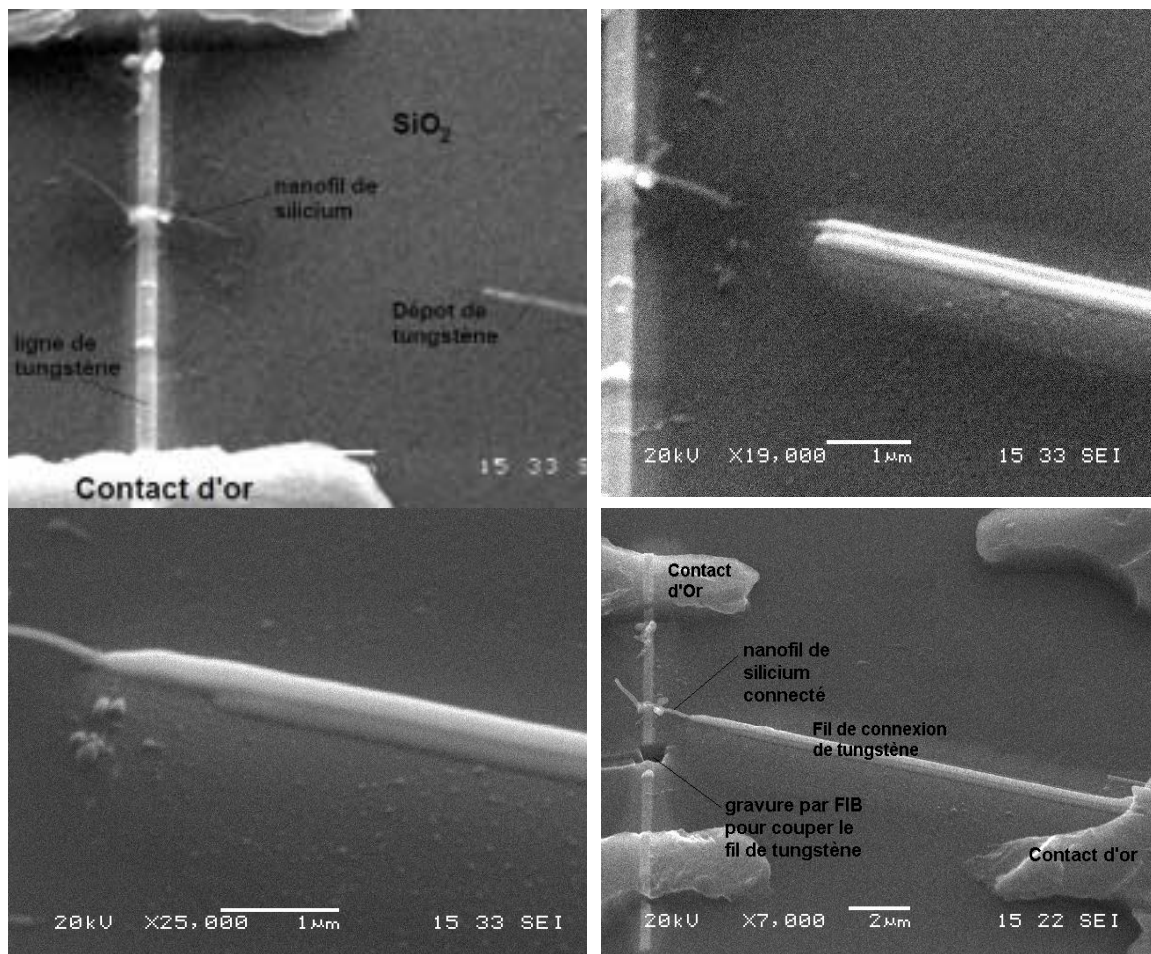


Figure 27: Image MEB de nanofils de silicium connecté par dépôt de tungstène par FIB

a) Mesures électriques obtenues avant la connexion

Les caractéristiques I-V sont effectuées sur des gammes de tension de -7V à 7V sous vide de 10^{-7} mbar. Pour vérifier l'état de contamination après chaque dépôt de tungstène, des caractéristiques I-V de 0 à 7 V entre le nanofil de silicium et le dépôt de tungstène, sont effectuées (fig. 28). Aucun courant de fuite n'est détecté lors de ces caractérisations électriques.

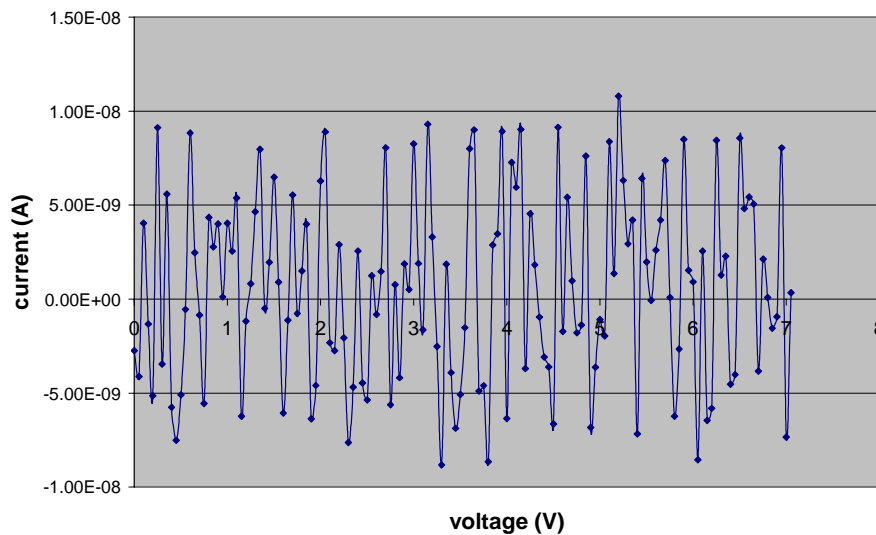


Figure 28: courbe I-V avant le dépôt de tungstène pour connecter le nanofil

b) Mesures électriques obtenues après la connexion

Dès que le fil de tungstène est connecté au nanofil de silicium, on effectue une caractérisation de ce nanofil. La courbe I-V de la figure 29 a été obtenue. La structure obtenue présente une caractéristique de diode, ce qui signifie que l'un des contacts est redresseur et l'autre ohmique. Un courant mesurable est obtenu au-delà d'une tension de 2 V.

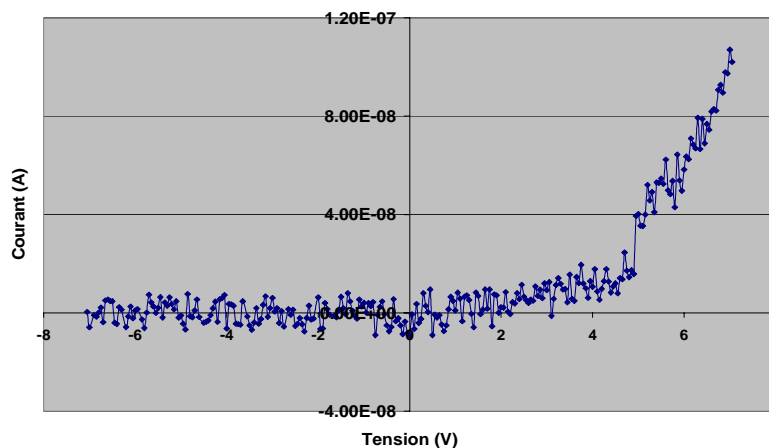


Figure 29: courbe I-V après le dépôt de tungstène pour connecter le nanofil

IV.3.4-Connexion directe d'un nanofil de silicium

Lors de nos expériences de croissance, un nanofil a réalisé une connexion directe entre deux plots de contact d'or (fig. 30). Les dimensions de ce nanofil de silicium sont d'environ 4 μm de long et d'environ 40 nm de diamètre.

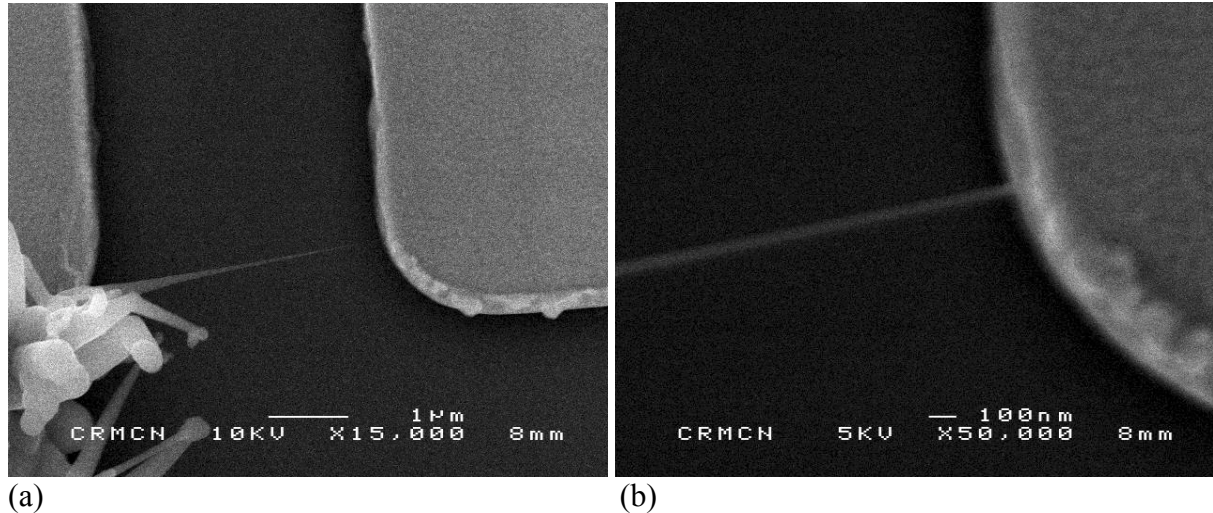


Figure 30: Image MEB d'un nanofil directement connecté à un plot d'or

Des mesures électriques de ce nanofil ont été effectuées, de ce fait, nous avons obtenus la caractérisation électrique de la figure 31.

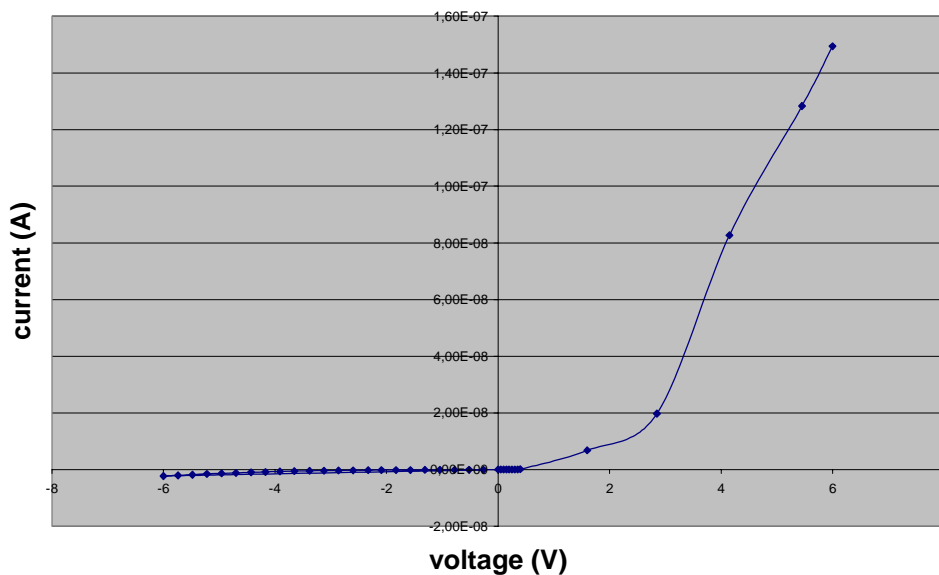


Figure 31: courbe I-V du nanofil directement connecté.

On obtient à nouveau une caractéristique de type 'diode' assez similaire à la précédente. Le contact redresseur est sûrement dû au contact tungstène-silicium, et le contact

ohmique est probablement dû au contact or-silicium, car l'or diffuse dans le silicium^{18,19,20} à haute température, ce qui peut améliorer le contact.

IV.4–Conclusion

Durant cette expérience, nous avons mis en évidence la possibilité de faire croître des nanofils de silicium de manière contrôlée sur des résistances de tungstène chauffées par effet Joule. La présence d'une puissance seuil a été interprétée comme une température seuil à fournir pour induire la croissance des nanofils de silicium sous une pression constante de silane. Il a été montré que :

- A la puissance seuil, les nanofils de silicium croissent au centre des résistances de tungstène, région où la température est la plus élevée.
- La taille des nanofils de silicium dépend du temps de chauffage et de la puissance utilisée lors de ce chauffage.
- La vitesse au début de la croissance de ces nanofils à la pression de 10 mbar de SiH_4 est de l'ordre de $7,3 \mu\text{m}/\text{min}$ et s'arrête brusquement au bout de vingt seconde. En conséquence, on obtient des nanofils avec un rapport de forme assez important (forme conique) à des temps de croissance supérieurs à une vingtaine de seconde.

La connexion d'un nanofil de silicium a été possible par la technique FIB, et des caractéristiques courant-tension ont montré que le nanofil de silicium se comporte comme une diode.

Des études plus approfondies devraient être menées pour effectuer la croissance de nanofils sur des lignes de tungstène ayant une configuration géométrique permettant, de diriger la croissance du nanofil durant le chauffage suivant la direction d'un champ électrique appliqué. On peut ainsi espérer la connexion d'un nanofil d'une ligne de tungstène à une autre ligne de tungstène simplement en chauffant et en appliquant un champ électrique entre deux lignes de tungstène.

IV.5 – Références bibliographiques

- ¹ A. J. Demarco et J. Melngailis, J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 2543 (2001)
- ² Y. Fu, N. K. A. Bryan, O. N. Shing, Sensors and actuators A **88**, 58 (2001)
- ³ M. Prestigiacomo, F. Bedu, F. Jandard, D. Tonneau, H. Dallaporta, L. Roussel, and P. Sudraud, Appl. Phys. Lett. **86**, 192112 (2005)
- ⁴ S. T. Davies, B. Khamsehpour, Vacuum, **47**, 455 (1996)
- ⁵ I. Utke, P. Hoffman, B. Dwir, K. Leifer, E. Kapon et P. Doppelt, J. Vac. Sci. Technol. B, **18** (2000)
- ⁶ L. H. Kaplan and F. M. d'Heurle, J. Electrochem. Soc : Solid State Science, **117**(5), 693 (1970)
- ⁷ M. Prestigiacomo, L. Roussel, A. Houël, P. Sudraud, F. Bedu, D. Tonneau, V. Safarov and H. Dallaporta, Microelec. Engin., **76**, 175 (2004)
- ⁸ M. Ishida, J. Fujita, T. Ichihashi, Y. Ochiai, T. Kaito, et S. Matsui, J. Vac. Sci. Technol. B **21**(6), 2728 (2003)
- ⁹ M. Hegner, P. Wagner, G. Semenza, Surf. Sci. **291**, 39 (1993)
- ¹⁰ P. Wagner, M. Hegner, H. J. Guntherodt, G. Semenza, Langmuir **11**, 3867 (1995)
- ¹¹ H. Schonherr, G. J. Vansco, Langmuir **13**, 3769 (1997)
- ¹² T. Y. Chiang, K. Banerjee, IEEE Electron Devive Letters, 23, 31 (2002)
- ¹³ CRC Hanbook of Chemistry and Physics, 79th edition, edited by D. R. Lide, CRC Press, (1999)
- ¹⁴ Y. Civale, L. K. Nanver, P. Hadley, E. J. G. Goudena, SAFE & ProRISC 2004, 692, (2004)
- ¹⁵ O. Paul, H. Baltes, Micromech. Microeng. 3, 110 (1993)
- ¹⁶ W. A. P. Claassen, J. Bloem, Journal of Crystal Growth, **57**, 259 (1982)

-
- ¹⁷ A. M. Beers et J. Bloem, Appl. Phys. Lett., **41**(2), 153 (1982)
- ¹⁸ N. A. Stolwijk, B. Schuster, et Holzl, Appl. Phys. A, **33**, 133 (1984)
- ¹⁹ G. Bronner et J. D. Plummer, J. Appl. Phys. **61**, 5286 (1987)
- ²⁰ H. Zimmermann et H. Ryssel, Appl. Phys. A, **55**, 121 (1992)

CHAPITRE V- LES MOYENS DE CARACTERISATION	122
V.1-CARACTERISATION DE L'INSTALLATION EDX	122
V.2- LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	123
V.3-LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (TEM)	125
V.5 - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	127

CHAPITRE V- LES MOYENS DE CARACTERISATION

V.1-Caractérisation de l'installation EDX

L'analyse EDX (Energy Dispersive X-ray microanalysis) est une analyse chimique associée à la microscopie électronique à balayage basé sur l'analyse des rayonnements X résultant de l'interaction entre un faisceau d'électron et la surface à analyser^{1,2,3}.

Suite à l'excitation des atomes présents dans le matériau par interaction avec les électrons incidents, des photons X sont émis (processus de désexcitation). L'analyse chimique par EDX consiste en une analyse spectrale de ces photons en utilisant un détecteur solide Silicium - Lithium noté Si-Li. Ce détecteur fonctionne sur le principe de dispersion d'énergie. Il est constitué d'une diode Silicium dopée au Lithium afin d'approcher le caractère intrinsèque de silicium. Cette diode est polarisée en inverse et se trouve refroidie afin de minimiser le courant de « fuite » qui pourrait noyer le signal détecté dans le bruit. Lorsqu'un photon d'énergie E_0 pénètre dans la diode, il cède toute son énergie par absorption (figure 1). Le photoélectron libéré va pouvoir le long de sa trajectoire interagir inélastiquement avec les électrons de la bande de valence et leur communiquer assez d'énergie pour les transférer dans la bande de conduction. C'est alors la création de paires électron-trou.

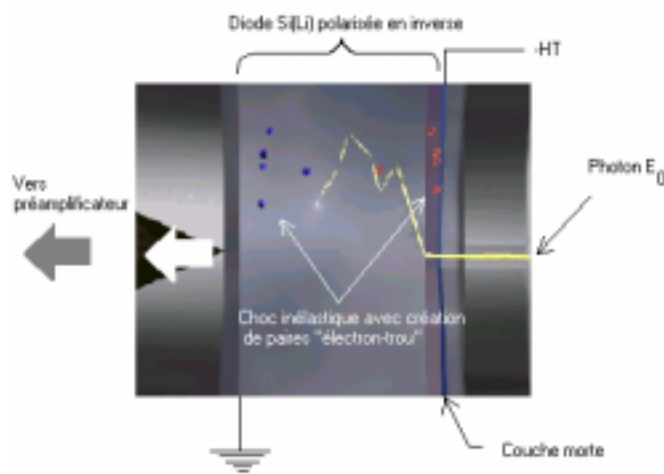


Figure 1 : Principe du détecteur Si(Li) pour les analyses EDS.

Un électron d'énergie E va pouvoir créer en moyenne un nombre n de paires électron-trou avec une certaine dispersion dn .

$$N = \frac{E}{\varepsilon} \quad [1]$$

avec

$$\Delta N = \sqrt{\frac{E}{\varepsilon}} \quad [2]$$

où ε est l'énergie moyenne de création, ε est égal à environ 3 fois l'énergie du gap, soit pour le Silicium environ 3,58 eV.

Le nombre de paires électron-trou généré est donc proportionnel à l'énergie des photons X en interaction avec la diode Si(Li) étant issus de la cible à analyser. Il en résulte à la borne de la diode une impulsion d'amplitude moyenne v proportionnelle à E/ϵ . Les énergies des photons X sont caractéristiques des atomes dont ils sont issus, d'où la possibilité de réaliser une **analyse élémentaire**. Cette analyse sous forme de spectre est une succession de pics d'énergies spécifiques. Une chaîne d'analyse comptabilise le nombre de photons et leur énergie associée. Le signal sous chaque pic de l'élément A étant proportionnel au nombre d'atomes de type A, cette analyse peut être **quantitative**.

Tous les éléments sont détectables sauf les éléments légers H, He, Li, Be, B étant donné le faible rendement radiatif de ces atomes. Mis à part ces éléments l'analyse chimique peut être quantitative avec des erreurs comprises entre 10 et 15% avec un seuil de détection de 1% atomique en moyenne. La taille minimale analysable est de l'ordre de $1\mu\text{m}^3$. Cette méthode d'analyse ne donne pas d'information sur la forme chimique des éléments détectés (i.e. combinaisons des associations chimiques).

Nota : Le volume d'interaction entre le faisceau d'électrons incident et la cible est corrélé à l'énergie des électrons incidents et à la masse atomique des atomes cibles. Plus l'énergie des électrons incidents est faible à nature chimique de cible constante et plus le volume d'interaction est faible. A énergie incidente constante du faisceau, plus la masse des atomes cibles est importante et plus ce volume d'interaction est faible.

V.2- Le microscope Electronique à balayage (MEB)

La surface de l'échantillon à analyser est balayée par un faisceau focalisé d'électrons monocinétiques d'énergie primaire comprise entre 5 à 30 keV. Ces électrons vont interagir avec la matière dans un volume d'environ $1\mu\text{m}^3$ engendrant divers phénomènes (figure 2) :

- La rétrodiffusion des électrons incidents par des phénomènes d'interactions élastiques.
- L'émission d'électrons secondaires résultant d'interactions inélastiques. Ces électrons ont une énergie cinétique faible essentiellement comprise entre 5 et 20 eV)
- émission de **photons X** et d'électrons Auger
-

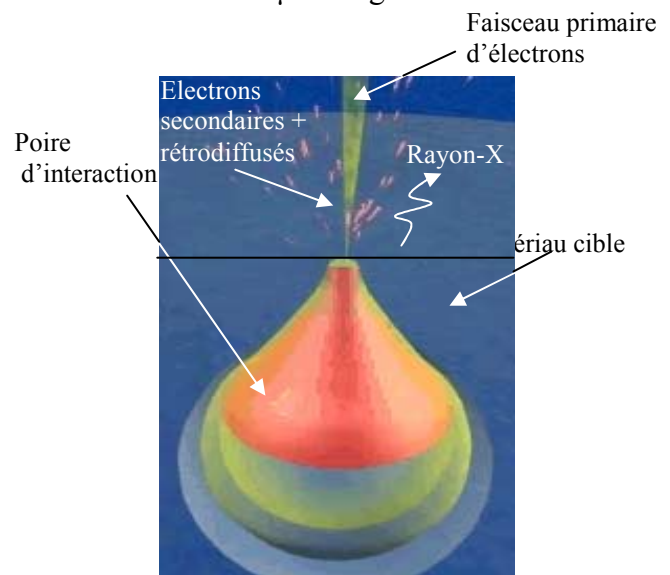


Figure 2 : Poire d'interaction dû à un faisceau d'électron sur un matériau cible

Les électrons secondaires ou rétrodiffusés sont recueillis en synchronisant la détection (mesure d'une intensité) au balayage du faisceau incident, on obtient ainsi une **image de la surface** (fig.3). Le contraste d'imagerie dépend essentiellement du type d'électrons

sélectionnés, de la tension d'accélération choisie, de la nature des atomes présents dans la cible.

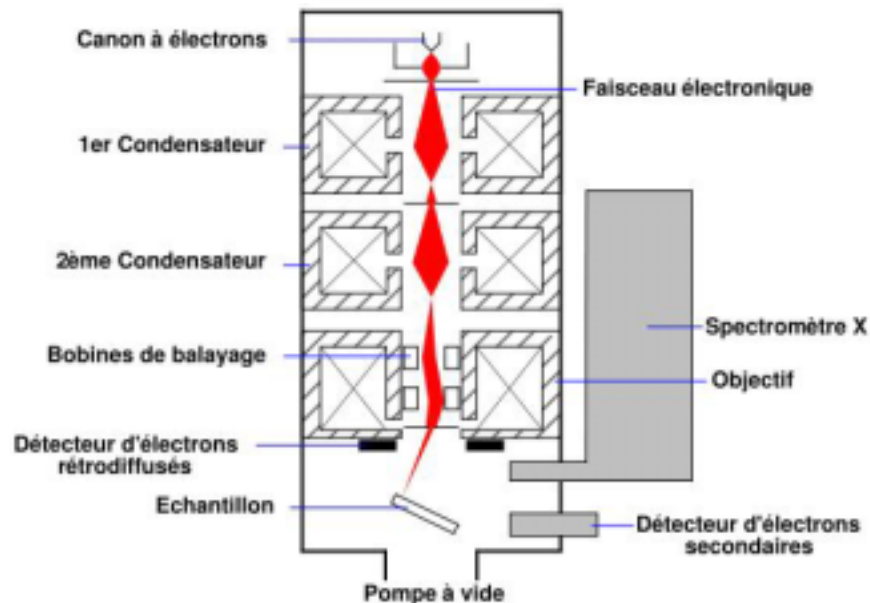


Figure 3 : Schéma de principe d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X EDX

On distingue les contrastes suivants :

- **Contraste topographique** lié au taux d'électrons secondaires ou rétrodiffusés et à leur accès au détecteur en fonction de la topographie. On parle de contraste d'angle, d'ombrage, de pointe.... : par exemple, les bords d'une sphère ou les pointes apparaissent plus brillants alors que les trous apparaissent sombres.
- **Contraste chimique** lié quand à lui au facteur de diffusion des atomes donc aux numéros atomiques des éléments de la cible. Plus les atomes sont lourds (*i.e.* plus leur numéro atomique croît), plus le nombre d'électrons rétrodiffusés augmente et plus la zone correspondante sera brillante.

Nous utilisons principalement le MEB comme outil d'observation. Dans la partie source du MEB, les électrons sont extraits par effet tunnel sous l'action d'un fort champ électrique d'une pointe en LaB_6 (Hexaborure de lanthane, cathode à faible rayon de courbure en particulier) que l'on chauffe. L'utilisation d'une pointe en LaB_6 permet d'augmenter de façon considérable la brillance du canon c'est à dire l'intensité émise à diamètre de spot constant du faisceau. Ces sources sont désormais couramment utilisées sur les microscopes offrant des résolutions de 2 à 3 nm.

Les électrons émis par la source sont ensuite accélérés par le champ électrique d'accélération régnant entre la cathode et l'anode reliée à un potentiel positif. Les tensions d'accélération peuvent être variables entre quelques kV et 30 kV.

V.3-Le Microscope Electronique à Transmission (TEM)

La microscopie électronique à transmission constitue aujourd'hui une méthode d'investigation directe de la microstructure jusqu'à l'échelle atomique. Elle permet de recueillir des informations à caractère morphologiques, cristallographiques, chimiques. La microscopie TEM se distingue par sa capacité à réaliser des observations ponctuelles et parfaitement localisées. Cette microscopie constitue une extension du microscope « optique » diascopique vers un pouvoir séparateur plus élevé par l'emploi d'une radiation de plus courte longueur d'onde ($\lambda_{\text{De Broglie}}$ associée à des électrons de haute énergie).

- Principe du TEM

Un faisceau d'électrons, extraits d'un filament (en hexaborure de lantane LaB6), par chauffage (ou effet de champ) et accélérés par forte tension (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V) au niveau du canon, est focalisé par des lentilles magnétiques opérant sous champ de l'ordre du tesla. Les électrons du faisceau peuvent être traités soit comme des particules, soit comme des ondes. La physique de la formation de l'image est alors analogue à celle de l'optique photonique, et c'est en première approximation, par l'optique géométrique que l'on peut étudier la formation de l'image en microscopie électronique à transmission.

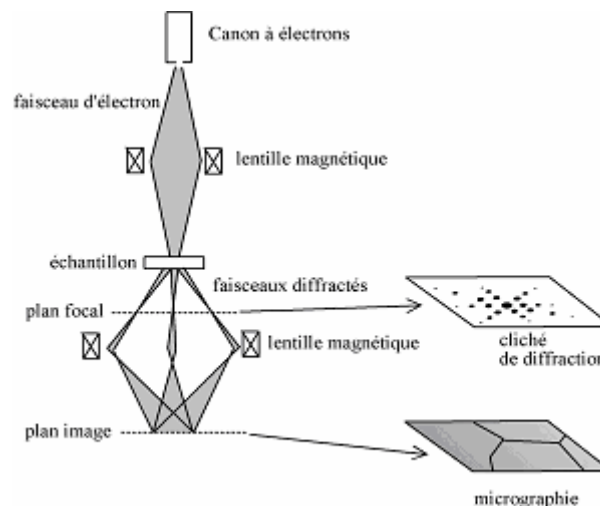


Figure 4 :Schéma de principe d'un Microscope Electronique à Transmission

Sur le schéma de fonctionnement sont tracés, partant de trois points de l'échantillon, des rayons se propageant selon trois directions différentes. Par définition du plan focal de la lentille, les rayons s'y rassemblent en fonction de leur direction de propagation initiale. Ils forment alors une figure de diffraction, caractéristique des propriétés géométriques du matériau, notamment de sa périodicité.

A partir du plan focal, la propagation des rayons se recombine en fonction de leur origine géométrique au niveau de l'objet, et l'image se forme alors dans un plan appelé plan image dont la position est déterminée par l'optique, en fonction du grandissement.

Le vide est très important dans un microscope électronique ; les électrons se propagent dans la colonne où règne un vide de 10^{-6} à 10^{-7} Torr. Le système de pompage du TEM utilise une pompe ionique, une pompe à diffusion d'huile et une pompe à palette.

Le vide doit être bon :

- pour que la durée de vie du filament LaB6 soit plus longue,
- pour faciliter la propagation des électrons,
- pour que la contamination de l'échantillon soit réduite.

- Les caractéristiques du TEM

- Le TEM permet d'imager ou de sonder le volume d'un matériau avec une résolution atomique.
- Les objets observés ont un diamètre de 3mm, une épaisseur de 10 Å à 1000Å pour l'observation.
- Le grandissement va de $\times 250$ à $\times 1.000.000$
- La tension de fonctionnement est de 200 kV ou 300 kV.
- Image dans l'espace réel : le pouvoir de résolution est de 2,8 Å.
- En même temps, image dans l'espace réciproque : diffraction en faisceaux parallèles et convergent (information dans la troisième direction du cristal).

V.5 - Références bibliographiques

- ¹ *Microscopie X par sonde électronique - Microscopie électronique à balayage*, J. Ruste, Electricité de France, Direction des Etudes et Recherches.
- ² Godfrey, Douglas, "Review of Usefulness of New Surface Analysis Instruments in Understanding Boundary Lubrication", Proc. of the International Conf. on the Fundamentals of Tribology, Eds. N.P. Suh and N. Saka, MIT Press, Cambridge Mass. (1980), pp. 945 -967.
- ³ J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer et J. Michael "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis" Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York, (2003).

CONCLUSION GENERALE

Nous avons étudié trois différents procédés de fabrication de nanofils. Ce sont des nanofils d'or et de silicium, qui sont préparés par :

- écriture directe sous pointe STM (nanofils d'or),
- croissance dirigée par CVD sous faisceau laser focalisé (nanofils de silicium),
- formation par CVD sur des nano-résistances de tungstène chauffées par effet Joule (nanofils de silicium).

Des dépôts d'or ont été obtenus par transfert d'atomes depuis une pointe métallique recouverte d'or sur la surface, en appliquant des trains d'impulsions de tension entre la pointe et la surface. Par cette méthode, des plots d'or de 10 à 15 nm de diamètre ont été réalisés de manière reproductible et contrôlée. Dans un premier temps, afin de déterminer les cinétiques de formation de ces nanoplots d'or, une étude a été menée sur les substrats de silicium. La réaction de transfert a lieu au-delà d'un seuil de tension de -4 V, appliquée à l'échantillon. Nous avons constaté que sous fort champ électrique entre la pointe et la surface, la pointe entre en contact avec l'échantillon. Ce contact est une condition nécessaire pour obtenir un dépôt. Le volume du plot déposé ne dépend pas du nombre d'impulsions de tension et n'est lié qu'aux propriétés de mouillage du métal déposé vis à vis de la surface. Le mécanisme de transfert est donc :

- élancement de la pointe due à la force électrostatique,
- établissement d'un contact électrique pointe-surface,
- augmentation du courant pointe-surface et formation d'un pontage liquide,
- retrait de la pointe par la boucle de régulation du STM,
- cassure du pontage.

Le procédé FID assisté par STM permet un contrôle et une reproductibilité tout à fait compatibles avec la réalisation de nanofils pour la connexion de nano-objets individuels. En effet, il est important de souligner que cette technique de lithographie est la seule à l'heure actuelle permettant d'imager la surface pour repérer un nano-objet à connecter et de réaliser les nano-connexions, avec le même outil en atteignant la barre des 10 nm. Cette technique de lithographie assistée STM aura peut être un rôle à jouer pour le prototypage, i.e. pour la mise au point de nouveaux composants intégrant des éléments de basse dimensionnalité (CNT, ADN, molécules organiques). Bien sûr, l'intégration de cette technique 'série' en production ne peut être envisagée à l'heure actuelle et d'autres procédés de lithographie opérant en parallèle sont aujourd'hui à l'étude.

L'étude de la croissance des nanofils de silicium par CVD laser du silane, a permis de mettre en évidence quelques tendances au niveau des cinétiques et des mécanismes de croissance. Nous avons réalisé des nanofils de silicium en utilisant un faisceau laser focalisé comme moyen de chauffage d'une surfaceensemencée de catalyseurs d'or et exposée au gaz silane. Une étude sur l'estimation de la température locale induite par le faisceau laser a été menée de manière à comparer nos résultats expérimentaux avec ceux obtenus dans un four conventionnel.

Nous avons notamment montré que :

- les nanofils de silicium ne se forment que si la surface a été préalablement recouverte d'agrégats d'or,
- les nanofils émergent de plots de silicium microniques,

- des ‘whiskers’ se forment également sur les plots microniques de silicium,
- le mécanisme qui contrôle cette croissance est le mécanisme VLS,
- le carré de la vitesse de croissance varie comme l’inverse du diamètre du nanofil,
- La longueur de ces nanofils est de l’ordre de quelques centaines de nanomètres pour une pression de silane de 5 mbar

Les mécanismes de croissance sont discutés.

Le dernier volet de ce travail concerne la croissance de nanofils de silicium, par décomposition du silane, sur les résistances de tungstène décorées d’agrégats d’or et chauffées par effet Joule. Ce procédé permet d’assurer la connexion d’une des extrémités du nanofil. Il a été montré que :

- le rapport d’aspect dépend du temps de croissance,
- la vitesse de croissance de ces nanofils est maximale à l’instant initial (de l’ordre de 7 $\mu\text{m/s}$) puis s’atténue au bout de 20s,
- le seuil de puissance pour la formation des nanofils est de 16 mW. A cette puissance la température atteinte au centre de la ligne de 10 μm de long est estimée à 800°C et la croissance est observée sur une longueur de l’ordre de 8 μm , ie dans une zone où la température locale est supérieure à 400°C

Dans un second temps, nous avons cherché à connecter ces nanofils afin d’en étudier les propriétés de transport. L’extrémité libre du nanofil a été connectée par écriture directe par le procédé FIBID (Focused Ion Beam Induced Deposition). Des caractérisations électriques ont pu ainsi être réalisées. Le système obtenu avait le comportement d’une diode.

Dans un avenir proche, il serait possible, en rajoutant du gaz BCl_3 ou PH_3 à la phase gazeuse du silane, de changer le dopage de ces nanofils de silicium et des jonctions PN, ou hétérojonctions pourraient être fabriquées, en commutant la phase gazeuse durant la croissance du nanofil.